



Les méthodes de résistivité électrique et de potentiel spontané appliquées aux sites contaminés

Véronique Naudet

► To cite this version:

Véronique Naudet. Les méthodes de résistivité électrique et de potentiel spontané appliquées aux sites contaminés. Géophysique [physics.geo-ph]. Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, 2004. Français. NNT: . tel-00007727

HAL Id: tel-00007727

<https://theses.hal.science/tel-00007727>

Submitted on 13 Dec 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PAUL CÉZANNE
FACULTÉ DE DROIT, D'ÉCONOMIE ET DES SCIENCES D'AIX-MARSEILLE III

N° attribué par la bibliothèque : **2004AIX30046**

LES MÉTHODES DE RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE ET DE POTENTIEL SPONTANÉ APPLIQUÉES AUX SITES CONTAMINÉS

THÈSE

pour le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE DROIT, D'ÉCONOMIE ET DES SCIENCES
D'AIX-MARSEILLE III

Discipline : **GÉOSCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT**

présentée et soutenue publiquement par

VÉRONIQUE NAUDET

le **16 Novembre 2004**, dans l'amphithéâtre du CEREGE (Aix-en-Provence)

Directeur de thèse :
André REVIL

JURY

Maria Zamora	Pr., Institut de Physique du Globe de Paris	Rapporteur
Yves Bernabé	Pr., Université Louis Pasteur Strasbourg	Rapporteur
Dominique Gibert	Pr., Université Rennes I	Examineur
Roger Guérin	M.C., Sisyphe, Université Paris VI	Examineur
André Revil	CR1, CEREGE, Aix-Marseille III	Directeur de thèse
Philippe Bégassat	Ingénieur, ADEME-Angers	Invité
Jean-Christophe Gourry	Ingénieur, BRGM Orléans	Invité

*“...le savoir ne réside pas seulement dans les livres, les laboratoires, les fiches,
mais dans et par l’amitié, celle des hommes,
celles des bêtes et des étoiles.”*

Claude Roy

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier André Revil pour avoir été à l'initiative de ce travail de thèse. Son dynamisme, son sens de la motivation et sa pédagogie m'ont permis de mener à bien cette thèse. Je lui suis reconnaissante de l'enthousiasme qu'il a su me communiquer et de m'avoir ouvert les portes de la communauté scientifique nationale et internationale en Hydrogéophysique.

Je remercie également Madame Maria Zamora et Monsieur Yves Bernabé pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Messieurs Dominique Gibert et Roger Guérin m'ont fait un grand honneur en assumant l'examen de ma thèse, ainsi que Jean-Christophe Gourry en participant au jury.

J'exprime ma gratitude envers l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) pour m'avoir fourni les soutiens financiers nécessaires à la réalisation de cette thèse. J'ai été particulièrement ravie de travailler avec Philippe Bégassat, mon encadrant de l'ADEME, avec lequel les discussions ont toujours été plaisantes et fructueuses.

Je souhaite aussi remercier la Mairie de Marseille pour nous avoir autorisé l'accès au Centre d'Enfouissement Technique d'Entressen. Je n'oublierai pas au passage de saluer les nombreuses mouettes, les énormes couleuvres de Montpellier, les nuages d'abeilles et les vachettes pour les peurs qu'elles nous ont occasionnés.

Je voudrais aussi remercier Jean-Yves Bottero pour avoir entretenu cette collaboration et aussi pour m'avoir soutenu tout au long de ma thèse. Bruno Hamelin est aussi remercier pour son soutien et son intérêt pour la thèse.

J'ai trouvé une grande satisfaction à collaborer avec Giorgio Cassiani de l'Université de Milan, qui nous a permis d'étudier le site contaminé de Trecate.

A la fin de ma thèse, j'ai dû revêtir une blouse blanche pour mes expériences en laboratoire réalisées avec l'aide de l'équipe de microbiologie de la faculté des Sciences de Saint Jérôme à Marseille. Je tiens particulièrement à remercier Robert Matheron et Jean Le Petit pour leurs discussions fructueuses et leur disponibilité.

Mais ce travail de thèse n'aurait pu aboutir sans les personnes qui m'ont aidé sur le terrain. Merci donc, tout d'abord à André Revil qui a su se rendre disponible à tout moment, à Daniel Hermitte pour les nombreux trous de mesures qu'il a dû réaliser avec une persévérance et une cadence déroutante, à Marc Pessel pour avoir aimablement supporté

le poids des câbles, merci aussi à la batterie de sa voiture qui, une fois n'est pas coutume, nous aura bien dépanné. Un grand merci à mes collègues de bureau successifs : Alain Rabaute, Enzo Rizzo, Philippe Leroy et Barbara Suski pour avoir su rendre agréable la vie du bureau et m'avoir également prêté main forte sur le terrain.

Je tiens de plus à rendre hommage à Annie-Claude Agnese et Marie-Madelaine Nehlil, sans lesquelles le fonctionnement administratif de la thèse aurait été bien plus compliqué.

Un grand merci aux copains du laboratoire pour leur sympathie, leurs attentions et leur disponibilité. Cette bonne entente a conduit à la création de l'ACET (Association Cérégienne des Etudiants en Troisième cycle), dont j'ai eu l'honneur d'être la Secrétaire. En essayant de classer alphabétiquement tous les amis qui m'ont soutenue durant ces années au Cerege et qui m'ont beaucoup apportée, je remercie Anne pour ses blagues, Barbara notre Trésorière polonaise pour notre voyage à New-York, Bruno pour son soutien et son dynamisme, Cécile notre rayonnante et dynamique Présidente pour son amitié fédératrice, Christine et Lise pour leur disponibilité et leurs conseils si précieux, Enzo notre italien adoré pour sa gentillesse débordante et sa générosité, Grégoire notre incontournable vice-Président pour les moments forts partagés au volley, Jérôme et ses bébés pour leur joie de vivre, Laurent et Pierre pour toutes les courbatures suite à nos entraînements d'escalade dans la salle à grimper, Ph notre second vice-Président pour sa spontanéité, Stéphane pour m'avoir fait découvrir les courses d'orientation, Vincent C. et Benoit que je n'ai pas réussi à battre au ping-pong malgré les conseils avisés de Philippe, Vincent R. pour ses conseils de jeune docteur, sans oublier tous celles et ceux, temporaires ou permanents, qui font l'ambiance et la vie quotidienne du Cerege. Mon séjour au Cerege, aura été, grâce à eux des plus agréables, avec ses discussions matinales autour d'un café, ses déjeuners ensoleillés en terrasses, ses goûters reposants mais aussi stimulants.

Les amis rencontrés sur Aix-en-Provence m'ont également été d'un soutien indéniable. Je pense surtout à Patrick, Valérie, Faustine, Mag et Franck et à tous mes coéquipiers du Volley. Mes amis de longue date ont toujours cru en moi et je les en remercie.

Je tiens enfin à remercier mes parents et ma famille qui ont toujours su être à mes côtés par leurs conseils et leur soutien durant les moments de réussite, d'incertitude et de décision.

Résumé

Le potentiel rédox et la conductivité du fluide d'un panache de contamination sont deux paramètres clefs pour la surveillance d'un site contaminé. L'objectif de ce travail de thèse est de montrer que les méthodes de résistivité électrique et de potentiel spontané peuvent fournir des informations spatialisées sur la conductivité du fluide et le potentiel rédox d'un panache de contamination. Ces méthodes permettent ainsi de minimiser et d'optimiser l'implantation de piézomètres de contrôle. L'application de la méthode de résistivité électrique sur le site d'Entressen en Provence (C.E.T. de Classe 2) a permis d'obtenir une carte de la conductivité du fluide de l'aquifère, définissant ainsi l'extension du panache de contamination. Les signaux de potentiel spontané mesurés sur les sites contaminés sont associés à l'écoulement de l'eau dans le sous-sol (phénomène d'électro-filtration) et à la présence de contaminants organiques (phénomène que nous appelons "électro-rédox"). Les études antérieures avaient mis en évidence l'existence d'anomalies de potentiel spontané aux abords de sites contaminés, sans pour autant parvenir à expliquer physiquement ce phénomène. Nous avons donc développé un modèle de (bio)-géobatterie naturelle, dans lequel les bactéries jouent le rôle de transfert d'électrons entre la zone réduite du panache et la zone oxydée. Le courant électrique qui en résulte est à l'origine des anomalies de potentiel électrique mesurées à la surface du sol. Pour valider ce modèle, nous avons réalisé des expériences de terrain (Entressen en Provence et Trecate en Italie) ainsi que des expériences en cuve en présence de bactéries sulfato-réductrices. Les résultats de terrain et de laboratoire sont en accord avec le modèle, montrant un couplage linéaire entre potentiel spontané et potentiel rédox.

Abstract

The purpose of this work is to demonstrate that electrical resistivity and self-potential methods can provide spatial information about the fluid conductivity and the redox potential of a contaminant plume. These methods can therefore be used to optimize the implantation of piezometers. The application of the electrical resistivity tomography to the Entressen landfill (Provence) provided a map of the fluid conductivity of the aquifer, which helped us to determine the extension of the contaminant plume. The self-potential signals, which are passively measured over contaminated sites, are associated with two main mechanisms, which are the fluid flow (streaming potential) and the presence of organic-rich contaminants in an aquifer (“electro-redox” phenomenon). Strong electrical potential anomalies have been evidenced above contaminated sites, but no physical explanations have been proposed. Therefore, we have developed a natural (bio)-geobattery model, in which bacteria allow the transfer of electron between the reduced and the oxidized parts of the aquifer. The resulting current density produces self potential anomalies recordable at the ground surface. In order to validate this model, we have realized self potential experiments on two contaminated sites (Entressen in Provence and Trecate in Italy), and on a sandbox with sulfato-reducing bacteria. Both the field and laboratory results are in accordance with the geobattery model, showing a linear coupling between the self potential signals and the redox potential.

Table des matières

Introduction	1
1 État de l’art des méthodes géoélectriques : principes et applications	7
1.1 Introduction	7
1.2 La Tomographie de Résistivité Électrique–ERT	8
1.2.1 Principe de la méthode	8
1.2.2 Matériel d’acquisition et traitement des données	9
1.2.3 Applications	11
1.3 La Polarisation Provoquée –PP	12
1.3.1 Les Mécanismes de polarisation	12
1.3.2 Principe de la méthode	14
1.3.3 Applications	15
1.4 Le Potentiel Spontané–PS	16
1.4.1 Origine du phénomène	16
1.4.2 Principe de la méthode	18
1.4.3 Les sources de bruit	19
1.4.4 Équipement	23
1.4.5 Méthodologie des mesures	26
1.4.6 Applications	30
1.4.7 L’interprétation des signaux PS	32
1.5 Conclusion	33
2 Le phénomène d’électrofiltration	35
2.1 La force électromotrice	35
2.2 Origine du phénomène : la double couche électrique	36

2.2.1	Un excès de charges	36
2.2.2	La double couche électrique	37
2.2.3	L'écoulement de l'eau	39
2.3	Quantification de l'électrofiltration	40
2.3.1	L'équation d'Helmholtz-Smoluchowski	40
2.3.2	Les équations constitutives	40
2.3.3	L'équation de Poisson	43
2.3.4	Expression finale du potentiel spontané	47
2.3.5	Influence de la conductivité électrique du sol	48
2.4	Le coefficient de couplage électrocinétique	49
2.4.1	Sa gamme de variation	49
2.4.2	Paramètres influençant le phénomène d'électrofiltration	50
2.5	Conclusion	58
3	L'inversion des sources électrocinétiques	71
3.1	Introduction	71
3.2	Localiser la source du potentiel spontané	72
3.2.1	La méthode de Patella	72
3.2.2	La tomographie dipolaire	75
3.3	Caractériser les écoulements	77
3.3.1	La méthode SPS d'Aubert	77
3.3.2	La méthode de Fournier et de Birch	79
3.3.3	Les méthodes électrographiques	80
3.3.4	L'inversion couplée hydro-électrique	88
3.4	Conclusion	90
4	Le phénomène électro-rédox	107
4.1	Introduction	107
4.2	Les gisements de minerais	108
4.3	Les panaches de contamination	109
4.3.1	La dégradation de la matière organique	109
4.3.2	Les zones rédox	110

4.3.3	Le rôle des bactéries	113
4.3.4	Les bactéries produisent un courant électrique?	115
4.3.5	Le modèle de (bio)-géobatterie	115
4.4	Conclusion	118
5	Application des méthodes géoélectriques sur des sites contaminés	121
5.1	Le Centre d'Enfouissement Technique d'Entressen	121
5.1.1	Présentation du site	121
5.1.2	Résultats des mesures géoélectriques	125
5.2	Le site de Trecate : contamination aux hydrocarbures	151
5.2.1	Présentation du site	151
5.2.2	Géochimie du panache de contamination	156
5.2.3	Les mesures de résistivité électrique	157
5.2.4	Les mesures de potentiel spontané	161
5.3	Influence de la conductivité du fluide sur les mesures PS	166
5.4	Conclusion	167
6	Mesures expérimentales en cuve	169
6.1	Les études préliminaires	169
6.2	Dispositif expérimental	171
6.2.1	La cuve	171
6.2.2	Propriétés pétrophysiques du sable	171
6.2.3	Les électrodes de mesures	172
6.2.4	Les bactéries	173
6.3	Mesures expérimentales	175
6.3.1	Disposition des électrodes	175
6.3.2	L'expérience test	175
6.3.3	Résultats expérimentaux	180
6.4	Conclusion des expériences	191
	Conclusions et perspectives	193

Introduction

Depuis une vingtaine d'années, la politique de gestion des déchets en France a évolué vers un cadre plus environnemental, privilégiant la prévention, la valorisation et le recyclage. Le 13 juillet 1992, l'Assemblée Nationale et le Sénat ont modifié la loi cadre du 15 juillet 1975 relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux. La nouvelle loi ainsi adoptée précise qu'à compter du 1^{er} juillet 2002, seuls les déchets dits "ultimes"¹ seront autorisés dans les centres de stockage, impliquant ainsi la fermeture des traditionnelles décharges d'ordures ménagères. L'arrêté du 9 septembre 1997 (relatif aux centres de stockage de déchets ménagers et assimilés) précise les modalités d'ouverture, de contrôle, de gestion et de fermeture des sites et impose une surveillance des sites 30 ans après leur fermeture.

Cette surveillance est classiquement effectuée au moyen de méthodes hydrologiques et géochimiques reposant sur l'analyse d'échantillons d'eau prélevés dans des piézomètres de contrôle. Ce réseau de surveillance doit compter au minimum 3 piézomètres dont un est implanté en amont hydraulique du site, définissant ainsi les conditions hydrogéochimiques locales (arrêté du 9 septembre 1997). Les analyses doivent être suffisamment nombreuses et régulières afin de prévenir au plus tôt toute fuite ou dysfonctionnement du site. Malheureusement, ces méthodes sont souvent peu rapides et financièrement coûteuses. De plus, elles n'offrent qu'une vision partielle des paramètres étudiés (conductivité du fluide, pH, oxygène dissous, potentiel rédox...) puisque les mesures, localisées au niveau de l'emplacement des piézomètres, sont ponctuelles. Enfin, l'implantation de piézomètres perturbe les conditions hydrologiques du milieu et le prélèvement d'échantillons d'eau dans les piézo-

¹Est ultime tout déchet résultant ou non du traitement d'un déchet qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment. Cette notion est évolutive en fonction des progrès techniques.

mètres est susceptible de modifier les équilibres chimiques. Il faut ainsi attendre au moins 30 minutes après la purge du piézomètre pour avoir un retour à l'équilibre et effectuer le prélèvement. Les mesures des paramètres physico-chimiques tels que la conductivité du fluide et le potentiel rédox sont souvent longues et difficiles à réaliser (Schüring et al. (2000)).

Ainsi, pour des raisons principalement économiques, la densité du réseau de surveillance est souvent faible. Dans le but d'améliorer l'efficacité de surveillance d'un Centre de Stockage et de pallier le manque d'information entre les piézomètres, il convient d'utiliser des techniques non-destructives et rapides qui permettent d'obtenir des données quantitatives et spatialisées à moindre coût.

Les méthodes géophysiques répondent à ces critères. Elles sont souvent utilisées sur les sites contaminés pour détecter et évaluer l'extension d'un panache de contamination ou sa migration. Nobes et al. (2000) ont effectué une reconnaissance électro-magnétique au moyen d'un EM31 en aval d'une décharge municipale en Nouvelle-Zélande pour localiser la présence de paléochenaux qui influencent la migration du panache. Daniels et al. (1995) ont utilisé le géoradar pour détecter la présence d'hydrocarbures dans le sous-sol. Les méthodes actives les plus couramment utilisées sont les méthodes géoélectriques avec la résistivité électrique et la polarisation provoquée (Benson et al. (1997), Aristodemou & Thomas-Betts (2000), Atekwana et al. (2000), Chambers et al. (2003), Daily & Ramirez (2004)). Ces méthodes sont souvent combinées entre elles afin de mieux comprendre la géologie du site étudié et localiser l'extension de la zone contaminée (Buselli & Lu (2001)). Les méthodes géophysiques passives, telles que la méthode électromagnétique VLF (Very Low Frequency) et la PS (Polarisation ou Potentiel Spontané), sont le plus souvent utilisées en complément avec d'autres méthodes géophysiques sur des sites contaminés (Benson et al. (1997), Nimmer & Osiensky (2002)).

Parmi ces méthodes géophysiques, la méthode de potentiel spontané (PS), qui est la plus ancienne des méthodes de prospection géophysique (Fox (1830)), paraît très prometteuse. Elle a essentiellement été développée jusqu'au milieu du 20^e siècle pour la recherche de gisements de minerais. Puis, elle a régulièrement évolué, diversifiant ses domaines d'application : en géothermie (e.g., Corwin (1990), Revil & Pezard (1998), Revil et al. (1999b)),

en volcanologie (e.g., Corwin & Hoover (1979), DiMaio & Patella (1994), Hashimoto & Tanaka (1995), Lénat et al. (1998)), en sismologie en tant que potentiel précurseur de la rupture sismique (Fitterman (1978), Jouniaux & Pozzi (1995), Jouniaux & Pozzi (1999), Hunt & Worthington (2002), Amogawa (2003)) et en hydrologie (Bogoslovsky & Ogilvy (1973), Fournier (1989), Birch (1998), Trique et al. (1999), Doussan et al. (2002), Revil et al. (2002b)). Même si peu d'applications concernent les sites contaminés, certains auteurs ont observé des anomalies PS aux abords de sites de stockage (Weigel (1989), Hämmann et al. (1997), Vichabian et al. (1999), Nyquist & Corry (2002)). Cependant, aucun modèle permettant d'expliquer ce phénomène n'avait été développé dans la littérature.

Malgré tous les avantages que présente la méthode de potentiel spontané (non-intrusive, rapide, économique, équipement simple), celle-ci a souvent été critiquée dans la littérature. Les principales critiques sont : (1) la faible intensité des signaux mesurés et leur faible rapport signal-sur-bruit, (2) les nombreux phénomènes électromagnétiques qui viennent se rajouter à la mesure de la source étudiée, et par conséquent (3) la difficulté d'interpréter les signaux de potentiel spontané. Mais ces défauts peuvent être maîtrisés : (1) Revil et al. (2002b) ont montré que le rapport signal-sur-bruit pouvait être fortement amélioré (2 ordres de grandeur) en effectuant un monitoring avec un réseau d'électrodes fixes ; (2) les principales sources du signal peuvent être discriminées si les mécanismes mis en jeu sont bien connus et si les sources de bruit sont bien identifiées ; (3) les techniques d'interprétation des signaux ont fortement évolué, notamment lorsque la source de potentiel spontané est associée à l'écoulement de l'eau dans le sous-sol (Aubert & Atangana (1996), Fournier (1989), Birch (1993), Gibert & Pessel (2001), Sailhac & Marquis (2001), Revil et al. (2003), Darnet et al. (2003), Rizzo et al. (2004)).

Le principal objectif de cette thèse est d'étudier l'opportunité d'utiliser la méthode de potentiel spontané pour la surveillance de sites de stockage. Nous montrerons que celle-ci apporte une aide précieuse dans la localisation du panache de contamination et la détermination du potentiel rédox. Dans ce mémoire, nous parlerons de phénomène "électro-rédox" pour désigner le couplage entre les signaux PS mesurés à la surface du sol et les forts contrastes de conditions d'oxydo-réduction rencontrés dans un panache de

contamination riche en matière organique.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à un état de l’art des méthodes géoélectriques appliquées aux sites contaminés, à savoir les méthodes de résistivité électrique, de polarisation provoquée et de potentiel spontané. Dans ce même chapitre, nous détaillons de façon minutieuse la technique d’acquisition des mesures PS afin de permettre à tout opérateur d’obtenir un jeu de données précis et fiable.

Afin de discriminer les différentes sources possibles de la PS, il est nécessaire de connaître les principaux phénomènes responsables de ces sources. Le second chapitre développe la physique des anomalies PS associées à l’écoulement de l’eau dans un milieu poreux (source d’électrofiltration). Nous y expliquons les phénomènes mis en jeu à l’échelle d’un pore ainsi que les différents paramètres pouvant influencer ce couplage hydro-électrique.

Le troisième chapitre présente les principales méthodes d’interprétation des signaux PS, essentiellement développées dans le cas de l’électrofiltration. Nous présenterons notamment trois méthodes dites “électrographiques” que nous avons mises en oeuvre pour retrouver le niveau piézométrique d’une nappe aquifère à partir de mesures PS. Ces méthodes ont été appliquées sur des mesures PS effectuées lors d’un pompage (Revil et al. (2003)) et sur le flanc du volcan de La Réunion (Revil et al. (2004b)). L’objectif de cette étude vise à démontrer la pertinence de ces techniques d’inversion pour étudier la dynamique des circulations hydriques dans le sous-sol.

Le quatrième chapitre est consacré à la théorie du phénomène électro-rédox. Afin de comprendre le couplage entre les signaux PS et les phénomènes rédox dans un panache de contamination, il nous a semblé utile d’expliquer les différentes étapes de mise en place de ce panache. L’étude quantitative de ce couplage électro-rédox n’ayant jamais été développée, nous proposons un modèle de (bio)-géobatterie, qui prend en compte l’action des bactéries dans les processus de dégradation de la matière organique.

Afin de mettre en évidence ce couplage sur le terrain, nous avons appliqué les méthodes de potentiel spontané et de résistivité électrique sur deux sites contaminés (chapitre 5). Le premier site correspond au Centre d’Enfouissement Technique (CET) de la Communauté des Communes de Marseille, localisé à Entressen sur la commune d’Istres dans la plaine de la Crau en Provence. Ce site a l’avantage d’être un “cas d’école” avec une géologie simple et un panache de contamination mature. Le second site concerne une contamination aux

hydrocarbures suite à la déstabilisation d'un puits pétrolier sur la commune de Trecate à l'Ouest de Milan (Italie). Ce travail a été réalisé en collaboration avec Giorgio Cassiani de l'Université de Milan.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à des expériences préliminaires en cuve. Ces expériences visent à simuler une contamination en présence de bactéries et à effectuer des mesures en continu des signaux de potentiel spontané et de potentiel rédox. L'objectif est de conforter les résultats expérimentaux avec ceux obtenus sur le terrain, ainsi qu'avec la théorie de (bio)-géobatterie présentée au chapitre 4.

Chapitre 1

État de l’art des méthodes géoélectriques : principes et applications

1.1 Introduction

Les méthodes de prospection électrique regroupent des méthodes actives basées sur l’injection d’un courant dans le sous-sol (e.g. résistivité électrique et polarisation provoquée) et des méthodes passives mesurant, par exemple, le champ électrique résultant de l’existence de courants électriques naturels présents dans le sous-sol (potentiel spontané).

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes concentrés sur deux méthodes géoélectriques, la résistivité électrique et la méthode de potentiel spontané (PS). Le paragraphe suivant présente un état de l’art de ces deux méthodes ainsi que la méthode de polarisation provoquée (PP). Même si cette dernière n’a pas été utilisée durant cette thèse, elle reste néanmoins une méthode très complémentaire et de plus en plus utilisée pour la détection de contaminants (Aal et al. (2004), Briggs et al. (2004), Daily & Ramirez (2004) et Grimm & Olhoeft (2004)).

1.2 La Tomographie de Résistivité Électrique—ERT

1.2.1 Principe de la méthode

Pour la plupart des roches, la conductivité électrique est de nature électrolytique. En effet, les ions contenus dans l'eau porale transportent des charges sous l'effet du champ électrique et en conséquence la roche conduit le courant électrique. D'autre part, la surface des minéraux est le siège de phénomènes électro-chimiques connus sous le nom de double couche électrique. Celle-ci est responsable d'une conductivité électrique dite de surface au voisinage de l'interface entre l'eau porale et les minéraux. Cette conductivité joue un rôle majeur lorsque la surface spécifique de la roche est importante, comme dans le cas de minéraux argileux. Le passage du courant peut également se faire par déplacement d'électrons. On parle de conductibilité électronique ou métallique. Elle n'est réellement importante que pour certains gisements de minerais tels que les sulfures, les oxydes ou le graphite.

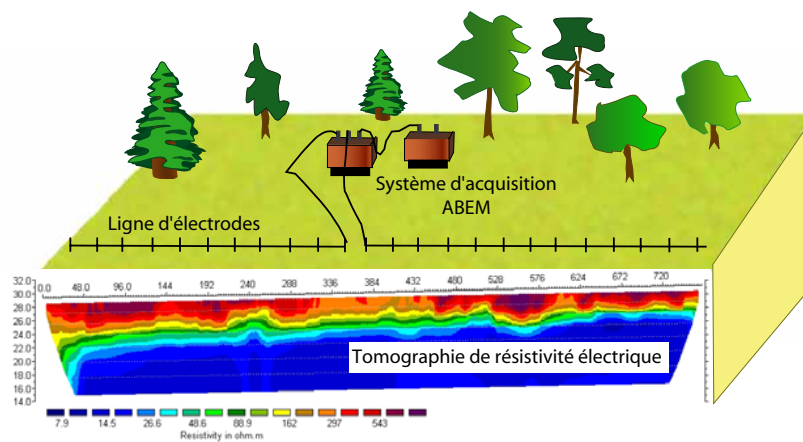


FIG. 1.1 – Dispositif de mesures de tomographie électrique. Sur la ligne d'acquisition, deux électrodes permettent l'injection du courant électrique, tandis qu'au minimum deux autres électrodes mesurent la différence de potentiel électrique. L'image obtenue après inversion correspond à une tomographie de résistivité électrique.

La résistivité électrique du sous-sol dépend essentiellement de la teneur en eau de la roche (fonction de la porosité et de la saturation), de la salinité de l'eau interstitielle et de la teneur en argile des roches.

Le principe de la méthode repose sur la mesure de différences de potentiel électrique

associées à l'injection d'un courant électrique (figure 1.1). La loi d'Ohm permet de calculer la résistivité électrique dite apparente. Cette valeur résulte de la contribution de toutes les portions du milieu qui sont traversées par le courant émis en surface. Ainsi, la mesure représente une valeur qui intègre les résistivités sur un certain volume du sous-sol. La technique d'acquisition consiste à réaliser des profils en augmentant régulièrement l'espace entre les électrodes. Les mesures de terrain permettent ainsi d'obtenir une pseudo-section de la résistivité électrique apparente du sous-sol.

1.2.2 Matériel d'acquisition et traitement des données

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé le résistivimètre Terrameter SAS-4000 et le système de panneaux électrique LUND développés par l'ABEM. Ce matériel d'acquisition automatique est présenté sur la figure 1.2.

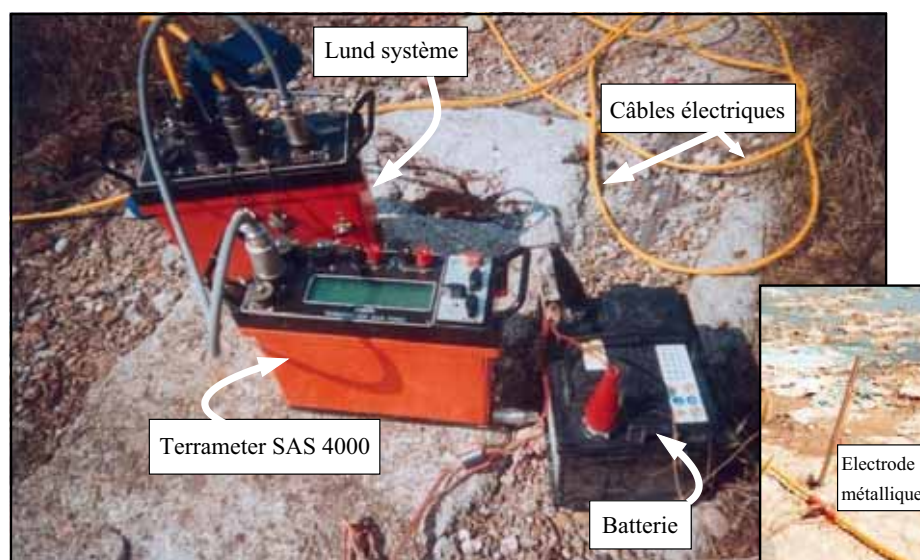


FIG. 1.2 – Matériel d'acquisition multi-électrodes développé par l'ABEM. 64 électrodes métalliques peuvent être connectées à deux flutes électriques possédant chacune 32 sorties à intervalles réguliers. L'ensemble est connecté au dispositif d'acquisition par des câbles électriques blindés.

Le traitement des données est effectué à partir de logiciels d'inversion pour déterminer les résistivités électriques vraies à partir de la pseudo-section obtenue sur le terrain. Nous avons utilisé le programme d'inversion RES2DINV de Loke & Barker (1996) basé sur une méthode d'optimisation par moindres carrés généralisés. La pseudo-section obtenue avec les données de terrain est divisée en un certain nombre de blocs rectangulaires dont la

taille augmente avec la profondeur (figure 1.3). Cette augmentation est généralement de 10 à 25 % selon le type d'acquisition (Wenner, Schlumberger, Pôle-Pôle ...).

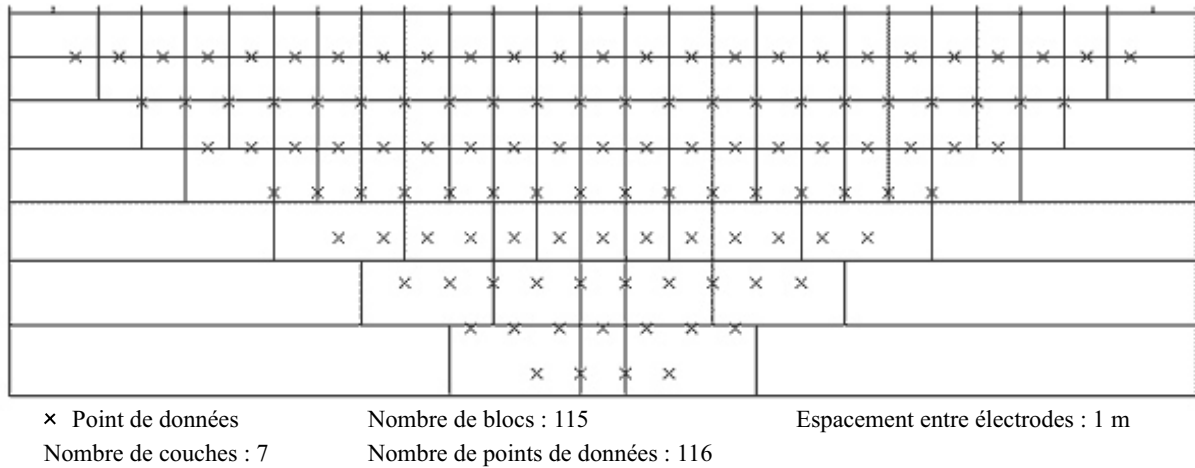


FIG. 1.3 – Représentation des blocs et des points de mesure de la résistivité électrique apparente.

A chaque bloc est associé une valeur de résistivité apparente. De façon itérative, en ajustant la résistivité vraie de chaque bloc du modèle, le logiciel d'inversion tente de minimiser une fonction coût basée sur l'écart entre les valeurs calculées et mesurées de résistivité apparente. Cette minimisation peut se faire selon une norme $L1$ ou $L2$. L'erreur RMS (Root-Mean-Square) donne une estimation de cette différence. Ce paramètre est une bonne indication de la qualité d'un profil, cependant ce n'est pas l'itération qui présente une valeur RMS la plus faible qui donne le modèle le plus juste. Quatre à six itérations suffisent habituellement pour converger vers le modèle de résistivité électrique vrai qui rend le mieux compte des observations de terrain.

Sur un microprocesseur Pentium, l'inversion d'une pseudo-section prend quelques minutes avec RES2DINV. L'inversion reste malgré tout non-univoque. La non-unicité de la solution a été discuté par Gibert & Pessel (2001) qui présentent une méthode plus élaborée de tomographie de données de résistivité électrique. Différents modèles peuvent expliquer les mesures de terrain et il est parfois difficile de savoir lequel correspond à la réalité en l'absence d'information complémentaire. La connaissance préalable du terrain est donc souhaitable pour déterminer le modèle le plus fiable.

1.2.3 Applications

Les applications de la méthode de résistivité électrique sur des sites contaminés sont nombreuses :

- En se basant sur le contraste de conductivité entre l'eau saline et l'eau douce, Norroozi et al. (1999), Yang et al. (1999) et Nimmer & Osiensky (2002) ont suivi l'évolution d'un panache d'eau saline dans un aquifère par tomographie de résistivité électrique.

- La détection d'hydrocarbures dans les aquifères peut également être observée. Lorsque le panache est jeune, celui-ci est caractérisé par de fortes valeurs de résistivité électrique dues au caractère isolant des hydrocarbures (Benson et al. (1997); Buselli & Lu (2001); de la Vega et al. (2003)). Lorsque le panache est plus mature (plusieurs dizaines d'années), il présente de faibles valeurs de résistivité électrique (Atekwana et al. (2000), Werkema et al. (2003)). Cette différence a été attribuée à la dégradation par les micro-organismes des hydrocarbures (Sauck (2000), Werkema et al. (2003) et Atekwana et al. (2004)). Les bactéries qui colonisent la surface des minéraux, produisent des acides carboniques et organiques au cours de la biodégradation de la matière organique. Elles participent ainsi à l'altération de la surface des minéraux et à la minéralisation de l'eau porale. Dans la zone de production de ces acides, les eaux de formation ont une force ionique élevée qui augmente ainsi la conductivité électrique de la formation. Vichabian et al. (1999) ont montré que la présence de bactéries sous forme de biofilms à la surface des minéraux engendre le plus souvent une diminution de la porosité et donc une diminution de la perméabilité de la roche (phénomène de colmatage).

Les zones qui présentent de fortes valeurs de conductivité électrique peuvent donc s'expliquer par une forte biodégradation. Les zones de forte conductivité sont localisées en limite des zones contaminées où les deux facteurs limitant pour le développement des bactéries (quantité d'hydrocarbures et accepteurs d'électrons terminaux) sont tout deux présents en quantité suffisante.

- Les panaches de contamination organique sont généralement caractérisés par des valeurs de conductivité du fluide élevées dues au nombre important d'ions présents dans la solution porale. Ainsi, ces panaches peuvent être caractérisés par de faibles valeurs de résistivité électrique (Aristodemou & Thomas-Betts (2000); Naudet et al. (2004)).

Guérin et al. (2004) ont utilisé la méthode Slingram de cartographie électromagnétique, le sondage électrique et l'imagerie électrique sur une décharge recouverte, dans laquelle les lixiviats sont réinjectés dans la masse de déchets pour accentuer la biodégradation (système de bioréacteur). Leur objectif était de tester l'efficacité de ces méthodes comme outil de surveillance du bioréacteur. Les méthodes de résistivité électrique leur ont permis de suivre l'évolution de la saturation en eau dans le massif de déchets, ainsi que la diffusion des lixiviats. Des études supplémentaires en laboratoire sont nécessaires pour comprendre le lien entre la résistivité, la saturation en eau et la température des déchets.

1.3 La Polarisation Provoquée –PP

1.3.1 Les Mécanismes de polarisation

Dans le domaine des basses fréquences (<10 kHz) trois mécanismes majeurs de polarisation sont mis en jeu au niveau microscopique : la polarisation métallique, la polarisation de membrane (aussi appelée polarisation électrolytique) et la polarisation électrochimique. Dans le cas des panaches de contamination, le phénomène principal est la polarisation électrochimique car elle est sensible aux propriétés chimiques de surface des minéraux et donc aux contaminants qui s'absorbent à leur surface.

Par transformées de Fourier des équations de Maxwell, les propriétés électriques des roches s'écrivent comme des nombres complexes. On introduit alors les concepts de conductivité électrique complexe σ^* , de résistivité électrique complexe ρ^* , ou encore de permittivité complexe ϵ^* :

$$\sigma^* = \frac{1}{\rho^*} = i\omega\epsilon^*, \quad (1.1)$$

avec ω la pulsation et $i = \sqrt{-1}$. Ces propriétés complexes peuvent également s'écrire en terme d'amplitude et de phase ou encore en terme de partie réelle et de partie imaginaire. La partie réelle σ' est associée à la conduction des charges électriques et la partie imaginaire σ'' est liée aux courants de déplacement.

La polarisation métallique

La polarisation métallique se crée à la surface des particules métalliques en contact avec une solution ionique. Lors de l'injection d'un courant, les ions de l'électrolyte vont

s'accumuler sur la surface de la particule, attirant ou repoussant les électrons dans la particule métallique (figure 1.4). Cette distribution de charges crée ainsi un contre-courant qui vient s'opposer au courant primaire. Lors de l'arrêt brusque de l'injection du courant, les ions vont retrouver leur distribution d'équilibre, créant ainsi un phénomène de relaxation du potentiel électrique, mesurable par la méthode PP.

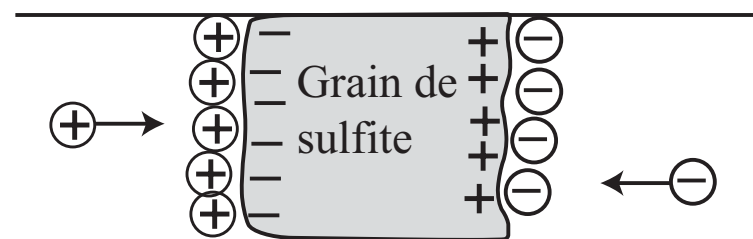


FIG. 1.4 – Schéma de la polarisation métallique associée à la présence de particules métalliques.

La polarisation de membrane

Cet effet est surtout présent dans les argiles qui ont une surface chargée négativement. Les charges positives de l'électrolyte viennent se placer à proximité de la surface du minéral pour compenser sa charge négative. Cette importante accumulation de charges positives au voisinage de l'interface minéral/électrolyte est connu sous le nom de phénomène de double couche électrique (chapitre 2.1). Lors de l'application d'un champ électrique, les anions et les cations ne vont pas pouvoir se déplacer à la même vitesse car leur mobilité effective est différente. Cette mobilité est associée à leur nombre de Hittorf macroscopique. Revil & Leroy (2004) ont montré que pour les cations ce nombre valait $T_{(+)} \approx 1$ alors que pour les anions $T_{(-)} \approx 0$ (cas d'une argile en contact avec une solution de faible force ionique). Ainsi, les cations pourront se mouvoir plus facilement que les anions qui vont alors s'accumuler et engendrer une polarisation de charges macroscopique. Ce phénomène est surtout présent dans les argiles ou dans les électrolytes à très faible salinité car l'épaisseur du nuage de cations compensateur de la charge de surface du minéral est importante. Lorsque l'injection du courant s'arrête, les charges se redistribuent dans leur état d'équilibre premier selon un certain délai, produisant ainsi une relaxation du potentiel électrique et donc un signal PP.

La polarisation électrochimique

Le phénomène le plus intéressant dans l'étude de sites contaminés concerne la pola-

risation électrochimique. Cette polarisation est fonction de la chimie de surface et des propriétés texturales des minéraux (Lesmes & Morgan (2001)). Sous l'effet d'un champ électrique, les ions de la double couche électrique vont migrer tangentiellement à la surface des grains. La double couche électrique se déforme et les grains se polarisent. A l'arrêt du champ électrique, la double couche électrique se relaxe jusqu'à son équilibre initial. La relaxation dipolaire se manifeste par un retard de phase entre le champ appliqué et la polarisation. La présence de contaminants absorbés à la surface des minéraux va perturber cette relaxation. Ainsi, selon le type de contaminants, la relaxation et donc les signaux PP seront différents.

1.3.2 Principe de la méthode

Le principe de la méthode PP consiste à polariser le sous-sol en y injectant un courant électrique à l'aide d'un couple d'électrodes. Le sol se charge ainsi électriquement comme un condensateur jusqu'à atteindre un équilibre. Le courant est ensuite coupé de façon instantanée imposant ainsi un déséquilibre électrique. Un faible potentiel résiduel transitoire associé à cet effet capacitif peut alors être mis en évidence lors de la remise à l'équilibre du système. L'injection du courant peut se faire sur une ou plusieurs fréquences. Les mesures PP peuvent donc s'interpréter dans le domaine temporel ou fréquentiel.

1.3.2.1 Étude dans le domaine temporel

Sur le terrain, la PP est essentiellement utilisée dans le domaine temporel avec un temps de polarisation de quelques secondes. Le rapport de l'intégrale de la tension mesurée pendant le temps de relaxation sur la tension initiale donne accès à la chargeabilité du sol. Ce paramètre caractérise la capacité du sous-sol à se polariser électriquement. Des techniques d'inversion permettent de déterminer la distribution de chargeabilité dans le milieu qui explique au mieux les mesures de relaxation ou de déphasage observées sur le terrain. Une forte chargeabilité indique la présence de sulfures ou d'oxydes métalliques ou encore d'argiles comme l'illite ou la montmorillonite, ou la présence de contaminants organiques (Aristodemou & Thomas-Betts (2000), Leroux & Dahlin (2002), Chambers et al. (2003)). Le temps de polarisation dépend du milieu et des phénomènes étudiés. Plus le temps de polarisation est grand (i.e. aux basses fréquences), plus on prend en compte

de phénomènes polarisables. L'idée est donc d'étudier la réponse électrique du sol à une injection de courant sur une large gamme de fréquences.

1.3.2.2 Étude dans le domaine fréquentiel

La polarisation du sous-sol peut se faire dans le domaine fréquentiel, typiquement du mHz à la dizaine de kHz. Cette étude permet de déterminer la signature fréquentielle de la roche et des contaminants en terme d'impédance électrique (amplitude et phase). Sur le terrain, il est difficile d'utiliser les basses fréquences car les temps d'acquisition sont extrêmement longs (plusieurs heures). L'étude de la réponse PP des contaminants aux basses fréquences se fait donc essentiellement en laboratoire.

1.3.3 Applications

La PP a été utilisée en prospection minière par Conrad Schlumberger qui constate en 1912 un effet de polarisation sur les gisements de minerais de fer (Schlumberger (1920)). Puis, son application s'est étendue à la recherche de nappes phréatiques, de fronts salins et de lentilles d'argiles. Ce n'est que vers les années 80 que les recherches se focalisent sur la sensibilité de la PP aux contaminants. Par des mesures de résistivité électrique complexe en laboratoire, Olhoeft (1985) et ses collègues cataloguent différents effets de polarisation des roches (réactions d'oxydo-réduction, échanges ioniques et interaction entre le solvant organique et l'argile).

La gamme de fréquences spécifique ainsi déterminée en laboratoire pourra alors être utilisée sur le terrain pour détecter la présence des contaminants recherchés. En suivant ce protocole, Daily & Ramirez (2004) ont montré que les zones contaminées par des hydrocarbures (DNAPL¹) pouvaient être identifiées par de faibles valeurs de phase (< -350 mrad) et par des anomalies sur l'amplitude et la phase aux fréquences comprises entre 0.01 et 100 Hz. De même, Briggs et al. (2004) ont montré qu'aux fréquences 1/16 et 1/4 Hz, la phase et la résistivité imaginaire des signaux PP étaient corrélées avec les teneurs en TCE (trichloroethane) et PCE (perchloroéthylène). Grimm & Olhoeft (2004) ont montré en laboratoire que la réponse fréquentielle d'un échantillon d'argile chargée en PCE est maximale vers 50 mHz.

¹“Dense Non-Aqueous Phase Liquids” dans la terminologie anglo-saxonne

Récemment, Aal et al. (2004) ont étudié le rôle des processus microbiologiques sur les propriétés électriques à basse fréquence d'un sédiment contaminé. Pour cela, ils ont effectué des mesures électriques à basse fréquence en laboratoire sur des colonnes contaminées par différentes phases d'hydrocarbures. Leurs résultats ont mis en évidence une augmentation de la partie réelle et imaginaire de la conductivité en présence de bactéries. D'après leurs expériences en colonne, les bactéries accentuent la dissolution du minéral en produisant, *via* leur processus de biodégradation de la matière organique, des molécules inorganiques. Cette dissolution a pour effet d'enrichir l'électrolyte en ions et donc d'augmenter la conductivité du fluide.

Cependant, même si les mesures en laboratoire montrent une forte sensibilité de la méthode PP aux contaminants organiques, dans la majorité des cas, les mécanismes électrochimiques exacts responsables du signal mesuré restent peu connus. L'état des connaissances sur ces phénomènes n'est donc pas suffisant pour permettre une application fiable de la PP en domaine fréquentiel sur le terrain. C'est pourquoi, elle est principalement utilisée dans le domaine temporel où les résultats d'une tomographie (e.g. issue de logiciels d'inversion tel que RES2DINV) permettent d'imager la chargeabilité du sous-sol (Aristodemou & Thomas-Betts (2000), Leroux & Dahlin (2002), Chambers et al. (2003)).

1.4 Le Potentiel Spontané–PS

1.4.1 Origine du phénomène

On appelle potentiel spontané (PS) la mesure passive de la distribution du potentiel électrique à la surface du sol sans injection de courant. Ce potentiel électrique naturel est associé à des mécanismes de polarisation de charges électriques dans le milieu poreux. Ces mécanismes sont dus à l'existence de gradients de potentiel chimique des porteurs de charges. Ainsi, selon le type de porteur de charges, le phénomène à l'origine du courant source sera de nature différente. On distingue les porteurs de charges ioniques et les porteurs de charges électroniques.

- Les porteurs de charge sont des ions :

Un gradient de concentration de ces ions crée une source de courant naturelle d'origine électrochimique. On parle de phénomène d'**électro-diffusion** ou de membrane. Nous ver-

rons par la suite que ces potentiels sont relativement faibles.

Lorsque ces ions sont transportés par les molécules d'eau lors d'un écoulement dans le milieu poreux d'une roche, il se crée une source de courant d'origine électrocinétique, appelée **électrofiltration**. Nous verrons que ce phénomène est l'une des sources principales du potentiel spontané (chapitre 2).

- Les porteurs de charge sont des électrons :

Les électrons interviennent lors des réactions d'oxydo-réduction. Pour être à l'origine d'un courant électrique, ces électrons doivent être mis en mouvement dans un conducteur qui leur assure ainsi un transfert entre deux zones de conditions rédox différentes.

Dans un panache de contamination caractérisé par des environnements rédox différents (i.e. potentiel rédox² différent), les biofilms semblent jouer le rôle de conducteur électronique. On parlera alors de phénomène **électro-rédox**, selon une terminologie que nous avons introduite dans cette thèse. Ce phénomène est similaire à celui rencontré dans les gisements de minéral, où le filon de minéral, séparant une zone réduite d'une zone oxydée, joue le rôle de conducteur électronique. Nous verrons que les signaux associés à ce phénomène ont une forte amplitude (centaines de millivots) (chapitre 5.1.2.1).

Nous allons maintenant exprimer ces trois phénomènes (électro-diffusion, électrofiltration et électro-rédox) en terme de gradients de potentiel chimique à l'origine d'une densité de courant source. En utilisant la thermodynamique des processus irréversibles dans un milieu isotherme, nous pouvons relier linéairement les flux aux forces par des équations constitutives. Ainsi, la densité de courant source peut s'exprimer comme une fonction linéaire des gradients de potentiel chimique (principe de superposition) tel que :

$$\vec{J}_s = - \underbrace{L_{(\pm)} \vec{\nabla} \mu_{(\pm)}}_{\text{électro-diffusion}} - \underbrace{L_f \vec{\nabla} \mu_f}_{\text{électrocinétique}} - \underbrace{L_e \vec{\nabla} \mu_e}_{\text{électro-rédox}} , \quad (1.2)$$

avec L les coefficients de couplage comprenant les propriétés de transport du milieu poreux pour les cations et anions $L_{(\pm)}$, pour l'eau porale L_f et pour les électrons L_e , et μ les gradients de potentiel chimique des porteurs de charges et du solvant (l'eau). Les porteurs de charges sont généralement des ions et des électrons si le transport d'électrons

²Le potentiel rédox est lié aux réactions chimiques de dégradation de la matière organique dans un panache de contamination.

est possible à travers le milieu poreux (i.e. par l'intermédiaire de biofilms). L'eau joue également un rôle important car bien que n'étant pas chargée, elle entraîne l'excès de charges existant dans l'eau porale.

Comme nous allons le voir dans la suite, la composante associée au phénomène d'électrodiffusion est négligeable face aux phénomènes électrocinétique et électro-rédox. Dans le cas des panaches de contamination, la densité de courant source peut alors s'écrire comme la somme des gradients du potentiel chimique de l'eau (électrofiltration) et du potentiel des électrons (électro-rédox). La PS mesurée à la surface du sol correspond alors à la superposition de ces deux contributions et la densité de courant source s'écrit :

$$J_s = - \underbrace{\vec{L}_f \nabla \mu_f}_{\text{électrocinétique}} - \underbrace{\vec{L}_e \nabla \mu_e}_{\text{électro-rédox}} . \quad (1.3)$$

1.4.2 Principe de la méthode

Les mesures PS peuvent être réalisées avec un équipement très simple constitué d'un voltmètre et deux électrodes passives non polarisables : une des électrodes reste fixe et sert de référence alors que la seconde est déplacée pour chaque mesure (figure 1.5).

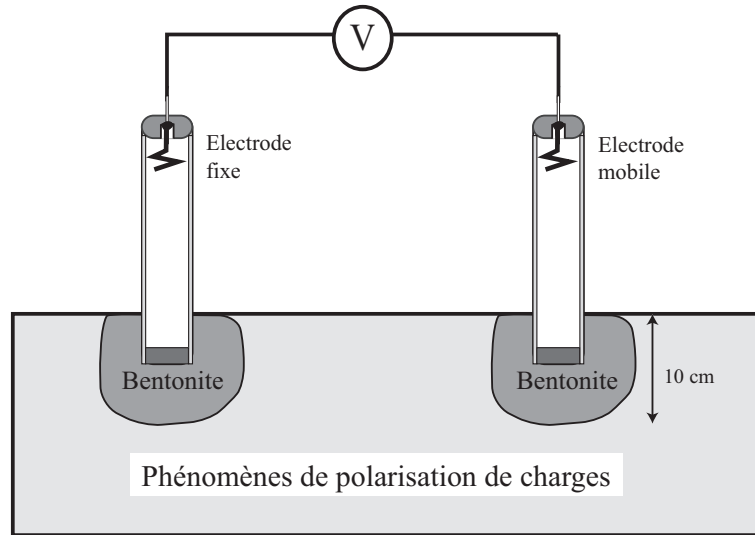


FIG. 1.5 – Schéma de principe de la mesure passive du potentiel spontané entre deux électrodes non-polarisables.

L'amplitude des signaux électriques mesurés à la surface du sol varie de quelques mV à quelques V en valeur absolue. Ces signaux sont le reflet de plusieurs mécanismes naturels de polarisation électrique se produisant dans le sous-sol (chapitre 2).

Les principales critiques apportées à la méthode PS sont associées (1) dans certains cas au faible rapport signal-sur-bruit de ces signaux et (2) à la multitude des sources électriques possibles, qu'il est parfois difficile de discriminer. L'on peut s'affranchir du premier inconvénient en prenant des précautions lors de l'acquisition des mesures. Le rapport signal-sur-bruit peut, par exemple, être sensiblement amélioré lors du monitoring des signaux PS. Revil et al. (2002b) ont montré que, dans le cas d'un monitoring, la déviation standard des mesures passait typiquement de 20 mV à 0,2 mV. Pour parer le second inconvénient, il convient de bien connaître l'origine et l'amplitude des différentes sources électriques possibles.

1.4.3 Les sources de bruit

Les sources naturelles de courant électrique peuvent être de différente nature : hydraulique, chimique, thermique, biologique et anthropique. Afin d'étudier un phénomène particulier, il est donc nécessaire de connaître au mieux les différentes sources susceptibles de se superposer comme bruit au signal étudié.

Induction magnétotellurique :

Des variations temporelles du champs magnétique terrestre peuvent perturber les mesures PS en induisant des courants électriques dans le sol. En effet, les impacts des électrons du vent solaire sur la ionosphère terrestre créent des ondes électromagnétiques qui génèrent dans le sol des courants électriques dits telluriques qui circulent dans les couches conductrices du sol. Les anomalies électriques que ces inductions peuvent engendrer sont de l'ordre de quelques mV à plusieurs dizaines de mV/km. La constante de temps de ces phénomènes est typiquement de l'ordre de 0,1 Hz. Il est donc fortement déconseillé de faire une campagne de prospection électrique lors d'un orage magnétique ou atmosphérique. Pour s'affranchir de ces courants telluriques, nous avons limité nos lignes de mesures à 500 m.

Potentiel thermo-électrique :

Le couplage thermo-électrique correspond à l'apparition d'un gradient de potentiel électrique dans une roche lorsque celle-ci est soumise à un gradient de température (Corwin & Hoover (1979)). Ce gradient de température crée une séparation de charges par

diffusion différentielle des ions dans le milieu poreux et des électrons et ions dans la matrice rocheuse. Cette diffusion est liée aux différences de mobilité des anions et cations. Ce phénomène est particulièrement étudié dans les zones volcaniques (DiMaio & Patella (1994)) et géothermiques (Corwin & Hoover (1979) ; Finizola et al. (2002)). Cependant, le phénomène thermoélectrique peut être une source de bruit lorsque la PS est étudiée hors contexte volcanique ou géothermique. Dans un métal, une variation de température va créer un champ électrique à ses bornes. Ainsi, si deux électrodes sont à des températures différentes, cet effet peut être source d'erreur pour la mesure PS. Pour s'affranchir de ce bruit, il faut veiller à ce que toutes les électrodes soient exposées à des températures similaires, notamment lors d'un monitoring sur plusieurs électrodes. Il est donc nécessaire de s'assurer d'une homogénéité des températures entre les électrodes et d'une constance de celle-ci ou alors de corriger les mesures de l'effet associé à la température si celle-ci est mesurée.

Potentiel bioélectrique :

Les transferts d'éléments chimiques dans le métabolisme des êtres vivants créent des anomalies de potentiel électrique qui peuvent perturber les mesures PS. Cet effet bioélectrique peut être observé à la frontière entre une clairière et une forêt, où les racines des arbres drainent l'eau souterraine et génèrent ainsi un potentiel électrique pouvant être confondu avec celui du phénomène étudié. Ces potentiels peuvent atteindre quelques dizaines de millivolts au niveau des racines. Pour s'affranchir de ce bruit, il est recommandé de ne pas effectuer des mesures proches de racines ou de plantes et d'enlever la partie supérieure du sol herbeux en creusant un trou d'une dizaine de centimètres dans lequel sont placées les électrodes de mesure.

Potentiel de diffusion (ou potentiel de membrane) :

La diffusion d'ions dans un milieu poreux sous l'effet d'une variation de concentration génère des gradients de potentiel électrique appelés potentiel de diffusion. Dans un électrolyte, les anions et cations n'ont pas la même mobilité. Ainsi, sous l'effet d'un gradient de concentration, les ions vont diffuser à des vitesses différentes, engendrant un déséquilibre de charge électrique et donc une densité de courant nette.

Dans le cas de diagraphies, ce phénomène est mesuré par la PS pour détecter les zones

argileuses. Ces anomalies ont été mises en évidence pour la première fois par Conrad et Marcel Schlumberger en 1927.

Ce phénomène appelé électro-diffusion est caractérisé par un coefficient de couplage électro-diffusif C_d exprimé en Volts par décade de salinité :

$$C_d \equiv \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \ln C_f} \right)_{\vec{J}=0, T} . \quad (1.4)$$

avec \vec{J} le vecteur densité de courant électrique et T la température. Ce coefficient rend compte de la sensibilité du potentiel électrique φ aux variations de la salinité C_f ou de la force ionique du milieu. Revil & Leroy (2004) ont montré que ce coefficient de couplage pouvait être exprimé en fonction du nombre de Hittorf macroscopique des cations ($T_{(+)}^3$) dans le milieu poreux :

$$C_d = \frac{2.3k_b T}{e} (1 - 2T_{(+)}). \quad (1.5)$$

où T est la température (en K), k_b la constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) et e la charge élémentaire de l'électron ($1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$). Dans un aquifère, les nombres de Hittorf macroscopiques se réduisent aux nombres de Hittorf microscopiques. Nous pouvons donc estimer une valeur du coefficient de couplage électro-diffusif en considérant une solution de NaCl et le nombre de Hittorf microscopique égale à $t_{(+)} = 0,38$ (Revil & Leroy (2004)). On obtient ainsi un coefficient de couplage électro-diffusif C_d de 14 mV par décade de changement de salinité. Cette faible valeur nous permet de dire que dans un panache de contamination, la contribution électro-diffusive ne représente pas une source importante du potentiel spontané. En effet, les variations de concentration saline n'excèdent généralement pas plus de 3 décades, soit un potentiel électrique associé de 42 mV. Ce qui reste négligeable, comparé aux composantes électrocinétique et surtout électro-rédox (cf. chapitre 5.1.2.1).

³Le nombre de Hittorf d'une espèce ionique représente la fraction de courant électrique transportée par celle-ci. Les nombres de Hittorf sont fonction de la mobilité ionique des cations et anions dans l'eau porale et de leur concentration relative dans le milieu poreux, ainsi que de la tortuosité du chemin de migration à travers l'espace poral.

Les sources anthropiques :

Une prospection PS près de canalisations enterrées, de voies ferrées ou dans les régions habitées est difficile. En effet, les courants électriques circulant dans le réseau induisent d'importants courants électriques dans le sol. En Europe, la fréquence dominante de ces

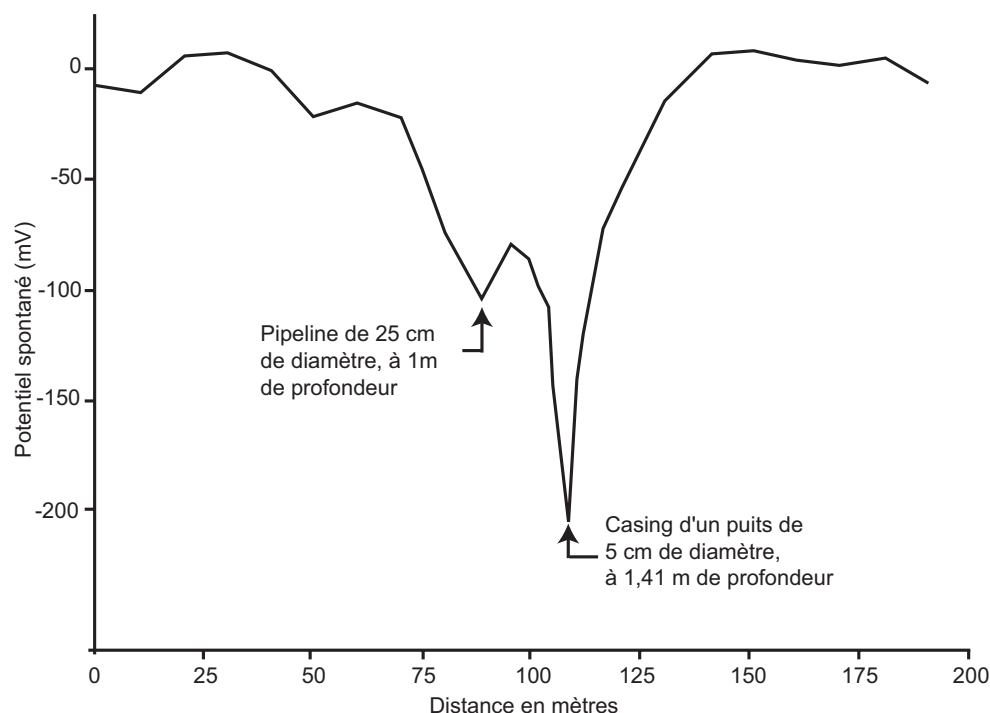


FIG. 1.6 – Influence de conduites métalliques sur le signal PS (adapté de Corwin (1990)). Le rayon d'influence associé à ces conduites est d'environ 50 m avec une amplitude du signal de -200 mV.

courants est 50 Hz, alors qu'aux États-Unis elle est de 60 Hz. Dans de telles zones, un filtrage des données peut permettre de s'affranchir de ce bruit anthropique. Les canalisations sont généralement à l'origine de fortes anomalies PS négatives situées à leur aplomb (figure 1.6). En général, la zone perturbée par des canalisations ou des voies ferrées ne dépasse pas la centaine de mètres. Sur l'un de nos sites de mesure (site d'Entressen), des conduites de gaz et de pétrole traversent la zone d'étude. La figure 1.7 montre quatre profils PS qui coupent perpendiculairement l'axe des conduites. L'amplitude du bruit associé à ces conduites est élevé (150-350 mV) comparé au signal mesuré mais son influence est locale avec un rayon d'action compris entre 50 et 100 mètres.

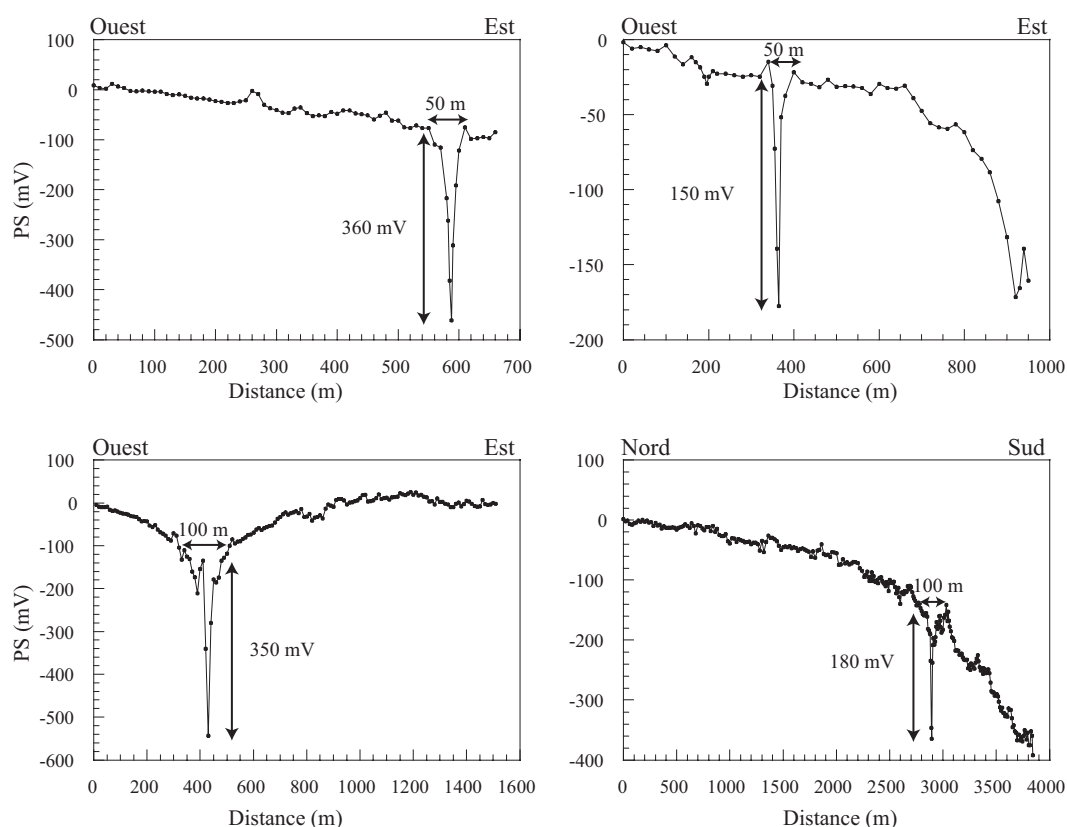


FIG. 1.7 – Influence des conduites de gaz sur les mesures PS effectuées sur le site d’Entressen. Les quatre profils coupent perpendiculairement la conduite qui perturbe localement les mesures sur au maximum 100 m (Naudet et al. (2004)).

1.4.4 Équipement

Les mesures PS sont faciles et rapides à réaliser. Elles nécessitent au minimum une paire d’électrodes, un voltmètre et des câbles de préférence blindés. Cependant, afin de s’assurer d’une bonne qualité des données, il faut compter sur un matériel approprié. Le matériel que nous avons utilisé sur le terrain est présenté sur la figure 1.8. Les électrodes employées doivent être non-polarisables pour éviter l’accumulation de charges à la surface de l’électrode métallique. Dans ce type d’électrode, le contact avec le sol ne s’effectue pas directement avec le métal mais par l’intermédiaire d’un électrolyte *via* une céramique ou un bois poreux. Ceci a l’avantage de réduire le contraste de résistivité électrique entre le sol et l’électrode, enlevant ainsi les problèmes de polarisation de l’électrode, gênant pour des mesures passives de PS.



FIG. 1.8 – Matériel d'acquisition des mesures PS : au minimum deux électrodes non polarisables, un voltmètre, un câble, une pioche et de la boue de bentonite salée.

Le choix du type d'électrodes non-polarisables dépend de leur différence de potentiel statique et de leur dérive. Nous avons choisi d'utiliser des électrodes de type Petiau en Pb/PbCl_2 (Petiau (2000)) de SDEC-France qui ont l'avantage de réduire et stabiliser à quelques millivolts les différences de potentiel statique (schéma de la figure 1.9). Ces électrodes sont constituées d'un volume poreux dans lequel une tige de plomb est immergée dans une solution sursaturée de chlorure de plomb. La saturation en sel de l'électrolyte évite toute polarisation de l'électrode. En effet, la forte conductivité de l'électrolyte rend constant son potentiel électrique. Le potentiel électrique du fil de plomb est ainsi égal au potentiel électrique de la solution qui diffuse à travers la zone poreuse située à sa base. Cette zone poreuse, qui fait contact avec le sol, permet une diffusion lente de la solution (Petiau (2000)).

Les électrodes Petiau ont donc l'avantage d'être stables et très conductrices (Clerc et al. (1998)). Leur dérive dans le temps est estimée à $0.2 \text{ mV}/\text{mois}$ et leur coefficient de température est de $210 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. La résistance interne de chaque électrode est de 600Ω et

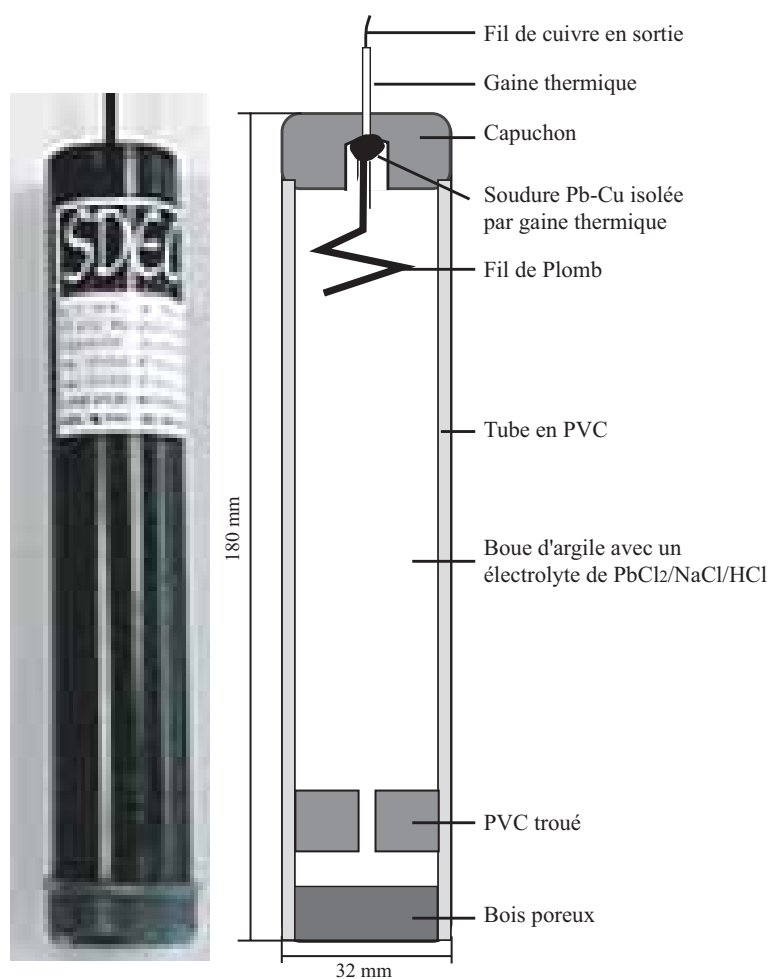


FIG. 1.9 – Photographie et schéma d'une électrode non-polarisable Petiau Pb-PbCl₂.

leur polarisation de départ (potentiel statique) est généralement inférieure à 0.2 mV. Le circuit de mesure est fermé par l'intermédiaire de câbles, qui relient les électrodes entre elles *via* un voltmètre. Afin de s'affranchir des potentiels parasites liés aux possibles fortes impédances de contact électrode/sol, il faut utiliser des voltmètres à forte impédance d'entrée. Cette impédance doit être d'au moins un ordre de grandeur supérieur à l'impédance du sous-sol entre les deux électrodes de mesure. Sur le terrain, nous utilisons le voltmètre digital de type Metrix MX20 à 100 M Ω d'impédance d'entrée. Cet appareillage est suffisamment stable et précis pour étudier des phénomènes électriques de faible intensité.

1.4.5 Méthodologie des mesures

Les mesures PS peuvent être effectuées pour obtenir une cartographie statique de la distribution de potentiel électrique dans le sous-sol, ou pour effectuer un monitoring dans le temps des variations de ce potentiel.

Dans ce travail de thèse, nous avons effectué une cartographie statique de la PS. Les deux principaux problèmes relatifs à cette technique concernent la multiplicité des sources mesurées et son faible rapport signal-sur-bruit. Le premier problème peut être réduit si l'on connaît bien les différentes sources de bruit possible. Le rapport signal-sur-bruit peut être amélioré en prenant certaines précautions lors de l'acquisition des mesures sur le terrain.

Cette section décrit la méthodologie d'acquisition des mesures PS, qui s'est basée sur les articles de Corwin & Hoover (1979) et Perrier & Morat (2000). Nous nous sommes attachés à décrire de façon précise cette méthodologie afin de permettre à tout opérateur de réaliser une prospection PS de bonne qualité.

1.4.5.1 Configuration des électrodes

Pour mesurer la différence de potentiel électrique, nous avons combiné deux techniques de configuration des électrodes : la technique dite de “Base-Fixe” et la technique dite de “Gradient”.

1. La technique de Base-Fixe consiste à ne déplacer qu'une électrode (l'électrode de mesure) en gardant l'autre fixe (l'électrode de base). L'électrode mobile est déplacée de façon à mesurer la distribution de potentiel électrique sur toute la surface d'investigation. Les mesures étant faites avec la même base, la lecture du potentiel est directe. L'inconvénient de cette technique réside dans la longueur des profils, limitée par la longueur des câbles. Cette technique est donc le plus souvent utilisée pour des zones à prospector relativement petite ($< 1 \text{ km}^2$).
2. La technique de Gradient (Configuration aussi appelée “leapfrog” dans la terminologie anglo-saxonne) consiste à mesurer la différence de potentiel le long d'un dipôle, constitué de deux électrodes fixes distantes d'un pas constant. Pour chaque mesure, l'ensemble du dipôle est déplacé en gardant la longueur du dipôle fixe et en plaçant la première électrode du dipôle dans le dernier trou de mesure. Cette technique est

utilisée pour cartographier des zones étendues ($> 1 \text{ km}^2$). La technique du Gradient a l'avantage de réduire les erreurs liées à la polarisation ou à la dérive des électrodes, car à chaque mesure, le potentiel statique est mesuré, puis retranché à la mesure PS. L'inconvénient réside dans l'accumulation d'erreur à chaque déplacement du dipôle. Ces erreurs peuvent être liées à des lectures erronées ou à un mauvais contact de l'électrode avec le sol.

Nous avons opté pour une combinaison de ces deux configurations car la configuration Base-Fixe minimise l'accumulation d'erreurs à chaque mesure et la configuration de Gradient permet de réaliser de longs profils. Les mesures sont effectuées le long de profils en maintenant une électrode fixe (appelée base) en début de profil et une électrode mobile tout le long du profil. Sur nos deux sites d'étude (chapitre 5), nous avons choisi un espacement entre électrodes de 10 et 20 m. Dès que la ligne de mesure dépasse 400 mètres, l'opérateur surveille la stabilité des mesures en restant à poste fixe pendant quelques minutes. Dans la plupart des cas, la mesure se stabilise au bout d'une à deux minutes. On peut considérer qu'une mesure est stable lorsque sa variation n'excède pas 15 % de sa valeur. Si les mesures deviennent instables, l'opérateur raccourcit la longueur du profil en changeant de base. Lors de ce changement, la dernière station de mesure de la ligne est prise comme nouvelle station de référence pour la ligne suivante.

1.4.5.2 Importance de la base et de la station de mesure

Le choix de la station de base est extrêmement important puisque toutes les mesures du profil y sont rattachées. Toute erreur sur la lecture du potentiel à la station de base se traduit par une erreur systématique sur l'ensemble des valeurs du profil. Ainsi, lors d'un changement de base, la station de mesure la plus stable devra être choisie comme nouvelle base pour la ligne suivante.

En présence d'un sol sec et résistif (e.g., cailloutis par nature hétérogène), Corwin (1990) indique que les signaux électriques mesurés sont plus fortement bruités (variation de plus de 10 mV) que dans le cas d'un sol humide et conducteur (variations de quelques mV). C'est pourquoi, afin d'obtenir des mesures PS avec un bon rapport signal-sur-bruit, nous avons veillé à améliorer le contact électrique entre les électrodes et le sol.

Pour améliorer ce contact électrique, les électrodes de base et de mesure sont placées



FIG. 1.10 – Electrode de mesure placée dans un trou avec une boue salée de bentonite. L'électrode est connectée à la borne positive du voltmètre, alors que l'électrode servant de référence est connectée à la borne négative.

dans des trous de quelques dizaines de centimètres de profondeur (quelques centimètres suffisent pour un sol compact) dans lesquels est disposé $\simeq 50$ g de mélange de bentonite⁴ et d'eau saturée en sel ($\text{NaCl} \simeq 360$ g/L) (Figure 1.5 et 1.10). Grâce à sa conductivité de surface élevée, la bentonite sert à homogénéiser et moyenner la mesure sur un volume représentatif du sol. Cette boue saturée en sel, qui est au contact de l'électrode, induit des potentiels électriques de diffusion, considérés comme du bruit pour la mesure du phénomène étudié. Ces potentiels sont présents au niveau de l'électrode de mesure et de l'électrode de base. Ainsi, lors de la mesure de la différence de potentiel entre ces deux électrodes, la composante associée à cette diffusion s'annule car les deux électrodes sont placées dans des conditions similaires. Le volume de boue de bentonite et d'eau salée à utiliser est fonction de la nature du sol, de l'ordre du dixième de litre pour un terrain compact et humide, un litre pour un terrain sableux et sec.

Pour diminuer l'influence des hétérogénéités locales, pour chaque station de mesure, le signal PS a été mesuré dans cinq trous répartis sur un cercle d'un mètre de diamètre. La mesure retenue pour la station est la moyenne de ces cinq mesures et l'écart type donne une estimation sur la déviation standard associée. De telles précautions sont à prendre

⁴Nom industriel donné aux argiles très conductrices, constituées essentiellement de montmorillonite, et possédant une grande surface spécifique.

lorsque le sol est très hétérogène et sec. Dans le cas de sites faiblement bruités (cas de la prospection en milieu volcanique), il n'est pas nécessaire de rajouter de la bentonite dans les trous de mesure et une seule mesure par station est suffisante.

Enfin, pour chaque nouvelle base, la différence de potentiel statique entre deux électrodes a été mesurée. Cette mesure consiste à disposer les deux électrodes dans le même trou (celui de la base) et de mesurer la différence de potentiel électrique. Si les électrodes n'ont pas dérivé, la différence de potentiel est très faible, voire nulle. Pour les électrodes Petiau, nous avons mesuré une polarisation statique inférieure à 3 millivolts. Mais des dérives sont parfois possibles entre les électrodes car elles ne vieillissent pas toujours de la même manière. Ce vieillissement se caractérise par un déplacement de l'équilibre chimique entre le plomb et le chlorure de plomb. Ces dérives peuvent atteindre plusieurs dizaines de millivolts au bout de plusieurs années. Cette différence de potentiel mesurée en début de profil est ensuite retranchée à l'ensemble des mesures rattachées à cette base.

1.4.5.3 Les boucles

Certains des profils sont disposés de manière à se refermer sur eux même constituant ainsi des boucles. Le long de chaque boucle, la somme algébrique des différences de potentiel doit tendre vers zéro. En effet, le loi de Kirchoff des circuits électriques énonce qu'en dehors du volume source, la somme des potentiels électriques sur une ligne fermée est nulle. Si ce n'est pas le cas, la valeur obtenue constitue une erreur de fermeture de boucle. Pour assurer la cohérence de l'ensemble des mesures, il faut refermer la boucle à zéro, en redistribuant équitablement l'erreur de fermeture de boucle sur chaque base constituant la boucle.

Afin d'effectuer une cartographie PS, toutes les valeurs de potentiel doivent être référencées par rapport à une même base, appelée "station de référence globale". Pour cela, un calcul algébrique est réalisé pour rattacher les valeurs PS relatives à chaque profil et boucle entre elles. On forme ainsi un réseau de mesures PS rattachées à une même base, qui peut ensuite être représenté sous forme d'une carte d'iso-valeurs PS.

1.4.5.4 Conclusion de la méthodologie

Les précautions décrites dans cette section sont indispensables afin de constituer une carte PS fiable et représentative sur de grandes distances. Sur nos sites d'étude, en prenant compte de ces précautions, nous avons obtenu des déviations standards moyennes de l'ordre de 10-15 mV (cf. chapitre 5.1.2.1). Ce qui reste très acceptable comparé à l'amplitude des signaux mesurés (plusieurs centaines de mV, chapitre 5.1.2.1) et comparé à la littérature. Fournier (1989) a estimé sa déviation standard à 20 mV. Birch (1993) a observé une erreur de 5 à 10 mV sur chacune de ses stations de mesure. Corwin & Hoover (1979), Perry et al. (1996), Panthulu et al. (2001) et Revil et al. (2004b) ont obtenu une erreur de ± 5 mV. Hämmann et al. (1997) qui a réalisé au moins 20 mesures par station a obtenu une déviation standard de ± 3 mV.

1.4.6 Applications

Malgré l'ancienneté de la méthode PS et ses nombreux domaines d'application (prospection pétrolière et minière, géothermie, volcanologie, hydrologie...), l'utilisation de la PS sur des sites contaminés a été tardive.

Weigel (1989) a effectué du monitoring PS à partir d'un réseau de 216 électrodes dans le but de délimiter l'extension des zones contaminées. Il a observé une corrélation entre de faibles valeurs de PS (≈ -40 mV) et la limite du panache de contamination associé à une décharge. Sur un site contaminé par du sel dissous provenant d'un dépôt de potasse, il observe une diminution de quelques dizaines de mV du signal PS dans les zones où les concentrations en sel sont élevées. Mais, une telle variation est probablement d'origine électrocinétique car le coefficient de couplage électrocinétique varie avec la salinité (Pengra et al. (1999)).

Hämmann et al. (1997) ont réalisé une prospection PS au Nord de la Suisse aux abords de deux décharges, dont l'une contient des déchets industriels et domestiques, et l'autre des matériaux de construction. Ils ont observé des anomalies PS distinctes au niveau des décharges avec une amplitude d'environ -30 mV pour la décharge de déchets industriels et domestiques, et entre $+50$ et $+75$ mV pour la décharge de matériaux de construction. Hämmann et al. (1997) expliquent cette différence de polarité et d'intensité du signal PS par la nature des déchets.

Nyquist & Corry (2002) ont observé une diminution rapide du signal PS d'environ -50 mV au passage dans une zone anaérobie associée à la présence de bactéries.

Des anomalies PS négatives ont également été observées sur des sites contaminés par des hydrocarbures. Perry et al. (1996) ont mis en évidence une corrélation entre les concentrations en hydrocarbure total et des anomalies PS négatives dont l'amplitude est d'un ordre de grandeur plus élevée que le signal PS local.

De même, Vichabian et al. (1999) ont également mesuré des anomalies PS négatives. Mais, ces auteurs ne disposaient pas de mesures géochimiques ou micro-biologiques pour mettre en évidence une éventuelle corrélation avec les concentrations en hydrocarbures. Récemment, Béhaegel et al. (2004) ont réalisé des mesures géoélectriques sur une ancienne cockerie. Ils ont montré que les zones contaminées apparaissent clairement sur les cartes PS par des anomalies négatives de -50 mV.

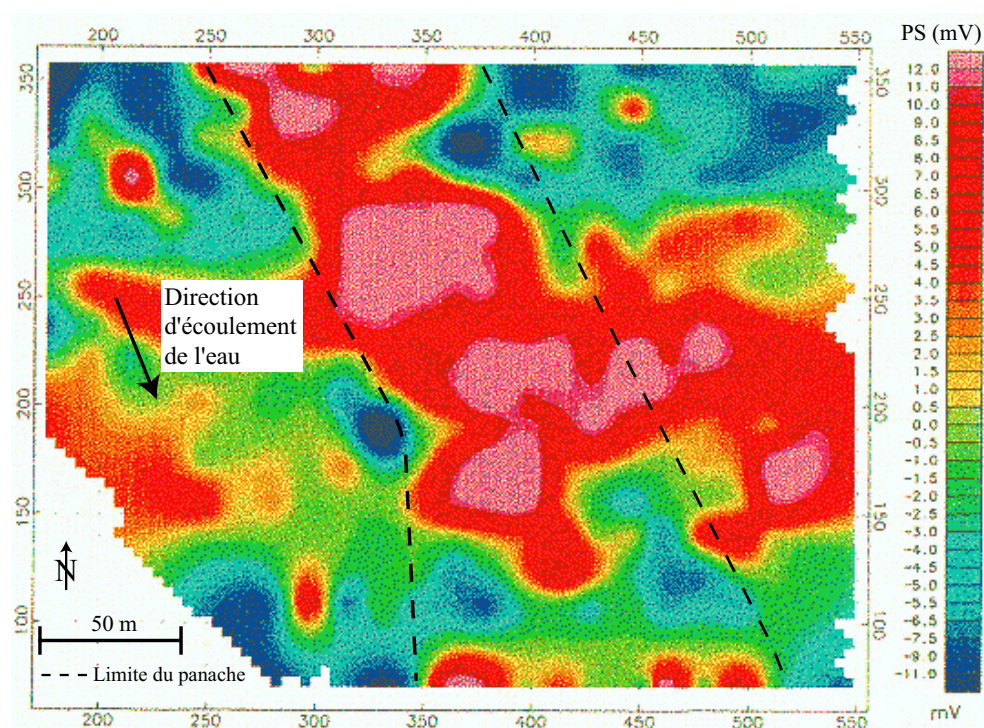


FIG. 1.11 – Carte PS d'un site contaminé par des hydrocarbures (LNAPL) au Michigan (adaptée de Sauck et al. (1998)). Les mesures PS ont été effectuées selon un maillage de $15,25 \times 15,25$ m. Les lignes en pointillés délimitent l'extension de la zone contaminée, déterminée à partir de mesures géochimiques.

En revanche, Sauck et al. (1998) ont mesuré des anomalies PS positives délimitant l'extension d'un panache d'hydrocarbures (LNAPL-Light Non-Aqueous Phase Liquid dans

la terminologie anglo-saxonne) de conductivité élevée (figure 1.11).

Malgré l'ensemble de ces mesures de terrain, aucun de ces auteurs n'a proposé de modèle théorique permettant d'expliquer la corrélation entre les anomalies PS et la localisation de la contamination.

1.4.7 L'interprétation des signaux PS

La majorité de ces auteurs est d'accord sur le fait que les anomalies PS observées sur les sites contaminés ne sont pas associées à un effet d'électrofiltration mais plutôt à des phénomènes électrochimiques associés à la diffusion des ions dans le panache de contamination (Sauck et al. (1998)) et/ou des effets d'oxydo-réduction (Hämann et al. (1997)) engendrés par les bactéries (Vichabian et al. (1999)). La théorie relative à ce phénomène étant peu connue, les méthodes d'inversion des signaux PS développées dans le cas de sites contaminés sont rares.

Hämann et al. (1997) ont repris les travaux de Patella (1997a) sur la tomographie des sources PS ponctuelles (chapitre 3.2.1). Ils ont testé cette méthode sur plusieurs exemples synthétiques pour en définir les capacités et limites. Les principaux inconvénients concernent la difficulté de la méthode à dissocier les sources ponctuelles entre elles (problème d'aliasing) et sa sensibilité au bruit (les calculs sont réalisés sur le champ électrique, i.e sur la dérivée des mesures PS). Cette technique leur a tout de même permis de localiser des sources positives et négatives distinctes à l'aplomb des bordures des décharges où la variation de PS est importante. Mais elle n'a pas permis d'estimer l'extension du panache de contamination. Cette méthode, efficace pour localiser des sources ponctuelles, ne semble pas adaptée pour les panaches de contamination car les sources sont plus étendues et probablement dipolaires.

Minsley et al. (2003) ont récemment entrepris des recherches sur l'inversion des signaux PS mesurés sur des sites contaminés, pour localiser les sources en profondeur et en déterminer leur intensité. Pour cela, ils utilisent une approche par moindres carrés généralisés basée sur la loi de conservation du courant électrique. L'objectif est de retrouver le modèle de distribution des sources électriques (sources de courant positives et négatives) qui explique au mieux les données de terrain, sachant que ce problème inverse est par

nature sous-déterminé. Ils ont appliqué cette inversion sur des mesures PS réalisées en surface et dans des forages sur un site contaminé par des hydrocarbures (DNAPL) au Sud de la Californie. Une telle distribution des électrodes leur permet ainsi de contraindre l'inversion en profondeur. Malgré une faible corrélation entre les résultats de leur inversion et les mesures géochimiques, cette approche est très prometteuse pour caractériser la géométrie et l'intensité des sources PS associées aux sites contaminés. Il reste cependant à prendre en compte la composante électrocinétique ainsi que les sources de courant secondaires associées aux hétérogénéités de résistivité électrique.

Dans le cas de sources PS d'origine électrocinétique, les méthodes d'interprétation ont connu un développement récent et rapide (Fournier (1989), Birch (1993), Patella (1997a), Birch (1998), Sailhac & Marquis (2001), Darnet et al. (2003), Revil et al. (2003)). Dans le chapitre 3, nous développons quelques unes de ces techniques.

1.5 Conclusion

De ces trois méthodes géoélectriques (tomographie de résistivité électrique, polarisation provoquée et potentiel spontané), la méthode de potentiel spontané (PS) est la seule à être à la fois sensible à la dynamique et la géochimie des écoulements dans le sous-sol. De plus, elle est la plus économique et l'une des plus simples d'application sur le terrain. Cependant, du fait de la multiplicité de ses sources, la notoriété de la PS reste fragile. D'autant plus qu'elle manque cruellement de modèles physiques permettant d'expliquer le couplage entre signaux PS et la chimie du panache de contamination.

Ce travail de thèse vise donc à améliorer l'image de la PS au sein des méthodes géophysiques, en démontrant son réel potentiel pour la détection de zones contaminées et en proposant des explications relatives aux phénomènes sous-jacents. Ainsi, comme le proposent les auteurs Nyquist & Corry (2002), la PS trop souvent considérée comme le “vilain petit canard” de l'hydrogéophysique pourrait se transformer en un “cygne blanc”.

Avant d'expliquer l'origine des signaux PS rencontrés sur les sites contaminés, nous allons tout d'abord présenter la théorie de la PS associée à l'écoulement de l'eau dans un milieu poreux. Ce phénomène, appelé électrofiltration, est également présent sur les sites contaminés puisqu'il est associé aux gradients de hauteur piézométrique de l'aquifère.

Chapitre 2

Le phénomène d'électrofiltration

Dans ce chapitre, nous allons décrire le phénomène d'électrofiltration qui correspond à la génération d'un champ électrique en réponse à une circulation de fluides dans le milieu poreux ou fracturé d'une roche (Ishido & Mizutani (1981), Revil et al. (1999a)). Nous étudierons dans un premier temps l'origine de la force électromotrice du couplage entre les flux hydrique et électrique. Puis, nous utiliserons les équations constitutives et la théorie du potentiel pour quantifier ce couplage à l'échelle de la mesure géophysique. Enfin, la dernière partie est consacrée à l'influence de différents paramètres du milieu sur le phénomène d'électrofiltration.

2.1 La force électromotrice

Nous avons vu dans le chapitre 1.4 que les anomalies de potentiel spontané sont associées à des gradients de potentiel chimique des porteurs de charges. Dans le cas de l'électrofiltration, la densité de courant source (\vec{J}_s) du signal PS s'écrit :

$$\vec{J}_s = -L_f \nabla \mu_f \quad (2.1)$$

avec L_f un terme de couplage électrocinétique de l'eau porale et μ_f le potentiel chimique des molécules d'eau qui servent de solvant pour les porteurs de charges (cations et anions). A partir de la thermodynamique, on exprime le gradient du potentiel chimique effectif de

l'eau des pores par rapport aux fonctions d'état, tel que (Chu et al. (1983)) :

$$\nabla\mu_f = k_b T \nabla \ln C_f + \Omega_f (\nabla p - \rho_f g) - s_f \nabla T, \quad (2.2)$$

$$\Omega_f \equiv \left(\frac{\partial \mu_f}{\partial p} \right)_{C_f, T}, \quad (2.3)$$

$$s_f \equiv - \left(\frac{\partial \mu_f}{\partial T} \right)_{C_f, p}, \quad (2.4)$$

où $\nabla\mu_f$ est le gradient de potentiel chimique des molécules d'eau, p est la pression du fluide, ρ_f est la densité de masse de l'eau, k_b la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-3}$ J K⁻¹), C_f est la concentration des molécules d'eau, Ω_f et s_f sont les volumes molaires spécifiques et l'entropie spécifique de l'eau des pores et T est la température. Dans la zone de saturation, la force motrice de l'eau est la hauteur piézométrique h , reliée à la hauteur d'élévation z et à la pression de la colonne d'eau $\psi \equiv p/\rho_f g$ avec $\psi = h - z$ (e.g. Domenico & Schwartz (1997)). Dans des conditions isothermales, en négligeant la pression osmotique, et en supposant que la pression des pores est seulement contrôlée par la hauteur piézométrique, le gradient de potentiel chimique de l'eau peut s'écrire :

$$\nabla\mu_f = \rho_f g \nabla h. \quad (2.5)$$

Dans ce chapitre, nous établirons l'expression du potentiel électrique mesuré en surface en fonction de ce gradient de hauteur piézométrique. Mais avant cela, nous allons voir que cette force électromotrice trouve son origine à l'interface entre le minéral de la roche et l'espace poral.

2.2 Origine du phénomène : la double couche électrique

2.2.1 Un excès de charges

Le couplage hydro-électrique est associé à la présence d'un excès d'ions, qui est entraîné par le mouvement de l'eau porale. Étant donné que la densité de courant correspond au flux net de charge (quantité de charges passant par unité de surface du milieu poreux et par unité de temps), l'existence d'un excès de charges dans le volume poral, transporté par le flux hydrique, est responsable d'un courant électrique. Pour comprendre la présence de cet excès d'ions, nous allons discuter les phénomènes électrochimiques qui prennent place à l'échelle du milieu poreux.

A cette échelle, la surface des minéraux possède une charge électrique (généralement négative) due à des phénomènes électrochimiques entre la surface du minéral et l'eau des pores. Ces phénomènes incluent : des substitutions isomorphiques de certains cations dans le réseau cristallin du minéral dans le cas des alumino-silicates (e.g., Al^{3+} par Mg^{2+}), des interactions chimiques entre les groupes hydroxyles réactifs à la surface du minéral (silanols et aluminols) et l'électrolyte, et des échanges acide-base entre les groupes de surface aluminol et silanol et l'eau des pores. La surface chargée du minéral crée ainsi un champ électrostatique, qui vient perturber la distribution des ions et des molécules polaires de l'électrolyte. Selon leur signe, les anions et cations de l'électrolyte sont repoussés ou attirés par la surface chargée du minéral. Si la charge du minéral est négative (cas des minéraux argileux à $\text{pH}=7$), alors les cations vont venir se placer à proximité de la surface chargée, conservant ainsi la neutralité globale du système. Dans cette zone, appelée zone diffuse, les charges ioniques obéissent à une distribution de Boltzmann¹, décrivant la diminution progressive de la densité de charge ionique avec la distance à la surface chargée.

2.2.2 La double couche électrique

Le modèle couramment accepté pour expliquer cette distribution ionique est le modèle de double couche électrique (DCE²) (Revil et al. (1999a)). La figure 2.1 présente ce modèle pour un minéral de silice qui possède une charge de surface négative et un électrolyte binaire symétrique 1 : 1 composé d'ions Na^+ et Cl^- complètement dissociés. Les différentes couches sont :

1. une couche compacte appelée couche de Stern, où les cations de la solution sont adsorbés à l'interface solide/liquide. Ces ions conservent ou non leur sphère d'hydratation. On parle de sphère interne ou externe suivant le degré de complexation avec les sites de surface du minéral ;
2. une couche diffuse dite de Gouy-Chapman, qui contient des ions hydratés en quantité suffisante pour équilibrer le déficit de charges de la surface du minéral. Les ions sont ainsi en équilibre entre leur diffusion dans la phase liquide et leur attraction

¹Distribution exponentielle du nombre d'ions par unité de volume en fonction de la température et du potentiel de Stern.

²ou EDL dans la terminologie anglo-saxonne.

électrostatique par la paroi du minéral. Ils sont donc potentiellement mobiles.

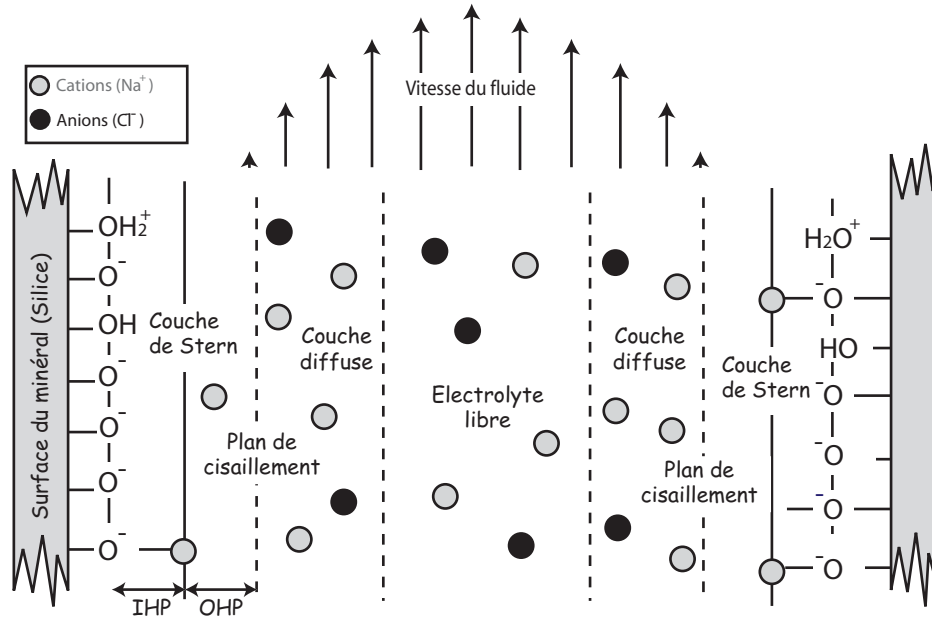


FIG. 2.1 – Schéma de la triple couche électrique à la surface des minéraux.

On peut aussi diviser la couche de Stern en deux couches, et l'on parlera alors de triple couche électrique. Ces deux couches sont :

1. le plan interne de Helmholtz (IHP : Inner Helmholtz Plane), qui correspond au plan passant par le centre des ions partiellement dissous accolant au solide,
2. et le plan externe de Helmholtz (OHP : Outer Helmholtz Plane) dans lequel les ions sont hydratés et maintenus par l'attraction électrostatique de la surface chargée du minéral.

L'épaisseur de la couche diffuse est caractérisée par la longueur de Debye χ_D (m). Cette longueur correspond à la distance à partir de laquelle les perturbations associées à la surface chargée du minéral sont négligeables. Cette longueur est de l'ordre de l'Angström (Revil & Glover (1997)) et dépend fortement de la concentration des espèces ioniques et de la charge des ions de l'électrolyte :

$$\chi_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_b T}{2e^2 N I}} \quad (2.6)$$

avec ϵ_0 la permittivité électrique du vide ($\epsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-12}$), ϵ_r la constante diélectrique relative, e la charge élémentaire de l'électron ($-1,602 \times 10^{-19}$ C), N le nombre d'Avogadro

($6,023 \times 10^{23}$ mol.L⁻¹) et I la force ionique de l'eau (mol m³) définie par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (2.7)$$

avec C_i la concentration de l'espèce ionique i et z_i sa valence. L'expression 2.6 montre que l'épaisseur de la couche diffuse diminue avec l'augmentation de la concentration en espèces ioniques. Ainsi, la longueur de Debye sera plus grande pour une eau douce que pour une eau salée. Par exemple, pour une eau pure salée de salinité 0,001 mol.L⁻¹ (NaCl) à 25° C, $\chi_D \approx 95$ Å, alors que pour une eau salée à 0,2 mol.L⁻¹, $\chi_D \approx 7$ Å.

2.2.3 L'écoulement de l'eau

Dans ce modèle de double ou triple couche, les charges se compensent et le système reste globalement électriquement neutre. Lors d'un mouvement du fluide dans l'espace poral connecté (i.e. gradient de pression hydrique), les ions de l'électrolyte libre ainsi que les charges en excès de la couche diffuse vont être entraînés dans la direction de l'écoulement, créant ainsi un courant électrique dit convectif. Cette densité de courant source à l'échelle du milieu poreux est à l'origine de signaux électromagnétiques éventuellement mesurables à la surface du sol.

Ce mouvement relatif entre le solide et le liquide induit un cisaillement de la couche diffuse. La surface hydrodynamique où la vitesse du fluide est nulle lorsque l'eau circule à travers le milieu poreux, est appelée plan de cisaillement. Le potentiel électrique sur ce plan de cisaillement est appelé potentiel zêta ζ . Il représente un paramètre fondamental dans la description des propriétés électrocinétiques.

Revil & Leroy (2001) ont montré que, pour la plupart des minéraux, ce plan de cisaillement pouvait être confondu avec la couche externe de Helmholtz (OHP) car il se situe à quelques Angström de cette couche. Le potentiel ζ peut donc être assimilé au potentiel électrique de la couche de Stern (Pride (1994), Revil et al. (1999a)).

2.3 Quantification de l'électrofiltration

2.3.1 L'équation d'Helmholtz-Smoluchowski

C'est à la fin du XIX^e siècle, avec les expériences d'Helmholtz (1879), que la théorie de la double couche électrique a permis d'expliquer le lien entre l'écoulement de l'eau dans le réseau poral d'un échantillon et le champ électrique qui en résulte.

Suite à cet écoulement, des charges électriques de signe opposé à celles présentes en excès à l'interface entre le minéral et l'électrolyte, viennent s'accumuler sur les extrémités de l'échantillon. Cette accumulation de charges crée ainsi un champ électrique. Un courant de conduction des ions, de sens opposé au courant de convection, est alors engendré et assure la neutralité électrique de l'échantillon. La différence de potentiel électrique mesurée aux extrémités de l'échantillon est appelée potentiel d'électrofiltration.

La relation de base de l'électrofiltration a été énoncée par Smoluchowski (1903). Cette relation associe le gradient de potentiel électrique et le gradient de pression fluide qui en est la cause. Cette relation est appelée équation d'Helmholtz-Smoluchowski :

$$\frac{\delta\varphi}{\delta p} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\eta \sigma_f} = C_{HS} \quad (2.8)$$

où $\delta\varphi$ et δp sont respectivement la différence de potentiel électrique et la différence de pression du fluide aux bornes du milieu poreux, ϵ_0 est la permittivité électrique du vide ($\epsilon_0 = 8,84.10^{-12}$), ϵ_r la constante diélectrique relative du fluide, σ_f la conductivité du fluide ($S\ m^{-1}$), η la viscosité dynamique du fluide ($Pa\ s$), ζ est le potentiel zêta (V) et C_{HS} le coefficient de couplage électrocinétique. Cette équation a été établie pour un écoulement laminaire dans un milieu poreux où la conductivité de surface est négligeable devant la conductivité du fluide. Cette expression ne fait intervenir aucun coefficient textural, ce qui signifie que le coefficient de couplage électrocinétique est indépendant de la microstructure. On notera également que le signe du potentiel ζ , qui correspond à celui de la charge de surface du minéral, détermine le signe du coefficient de couplage.

2.3.2 Les équations constitutives

Soit un volume poreux élémentaire considéré comme isotrope, saturé par un électrolyte en équilibre chimique avec les grains du milieu poreux, nous supposons que :

- l'écoulement dans ce milieu poreux est monophasique et laminaire,
- l'épaisseur de la double couche électrique est négligeable devant le rayon de courbure des pores,
- les ions dans la couche diffuse obéissent à une distribution de Boltzmann.

D'après la thermodynamique des processus irréversibles, les flux sont linéairement reliés aux forces thermodynamiques qui les créent. Par exemple, à travers la loi de Darcy, le flux hydraulique est linéairement fonction du gradient de la pression fluide des pores. De même, la loi d'Ohm indique que le courant électrique est proportionnel au champ électrique. Ainsi, les lois régissant deux phénomènes couplés sont des relations linéaires. Dans le cas du phénomène électrocinétique, les flux hydrique et électrique sont linéairement reliés entre eux à travers des relations constitutives macroscopiques. Ces relations opèrent à l'échelle du milieu poreux, c'est à dire à l'échelle du volume élémentaire représentatif. Le couplage entre la densité de courant J (A.m^{-2}) et le flux hydraulique U (m.s^{-1}) s'écrit alors (e.g. Ishido & Mizutani (1981)) :

$$\vec{J} = -L_{11}\vec{\nabla}\varphi - L_{12}(\vec{\nabla}p - \rho_f\vec{g}), \quad (2.9)$$

$$\vec{U} = -L_{21}\vec{\nabla}\varphi - L_{22}(\vec{\nabla}p - \rho_f\vec{g}). \quad (2.10)$$

où φ est le potentiel électrique (V), p est la pression du fluide (Pa) définie par $p/\rho_f g = h - z$, g est l'accélération de la pesanteur (m.s^{-2}), ρ_f est la masse volumique du fluide (kg.m^{-3}). Les L_{ij} sont des coefficients phénoménologiques appelés coefficients de couplage entre les flux (électrique et hydraulique) et les forces thermodynamiques qui les engendrent. L_{11} et L_{22} sont des coefficients propres, tandis que L_{12} et L_{21} désignent des coefficients de couplage. Les exigences du second principe de la thermodynamique se reportent directement sur le signe des coefficients L_{ii} , qui doivent alors être définis positifs. De plus, la relation de réciprocité d'Onsager (1931) impose que $L_{12} = L_{21}$.

On définit alors le terme L comme coefficient de couplage entre les lois généralisées de Darcy et d'Ohm ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). Ce coefficient vérifie $L = L_{12} = L_{21}$ et $L^2 \leq L_{11}L_{22}$. Il est relié aux paramètres qui caractérisent le milieu poreux par (Lorne et al. (1999), Pengra et al. (1999), Revil & Leroy (2001)) :

$$L = -\frac{\epsilon_f \zeta}{\eta_f F} \quad (2.11)$$

avec $\epsilon_f = \epsilon_r \epsilon_0$ la constante diélectrique du fluide (F m^{-1}), η_f la viscosité du fluide (Pa s), ζ le potentiel zêta (V) et F le facteur de formation électrique du milieu poreux défini par le rapport de la conductivité électrique de la roche saturée sur la conductivité de la roche sèche. La loi expérimentale d'Archie (1942) relie ce rapport à la porosité ϕ par $F = \phi^{-m}$, où m le facteur de cimentation qui varie selon le degré de consolidation de la roche. m est généralement compris entre 1.5 et 2.5 pour des roches sédimentaires.

Les lois d'Ohm et de Darcy classique impliquent $L_{11} = \sigma$ et $L_{22} = k/\eta$ respectivement, avec σ la conductivité électrique du milieu poreux (S m^{-1}) et k sa perméabilité (m^2). À partir de ces considérations, les équations constitutives 2.9 et 2.10 du phénomène d'électrofiltration s'écrivent :

$$\vec{J} = -\sigma \vec{\nabla} \varphi - L(\vec{\nabla} p - \rho_f \vec{g}) \quad (2.12)$$

$$\vec{U} = -L \vec{\nabla} \varphi - \frac{k}{\eta} (\vec{\nabla} p - \rho_f \vec{g}) \quad (2.13)$$

L'équation 2.12 correspond à la loi d'Ohm généralisée composée d'un courant de conduction (premier terme) et d'un courant de convection (second terme). Le courant de conduction est le courant électrique régit par la loi d'Ohm et le courant de convection est induit par le mouvement des charges électriques de la double couche électrique (phénomène électrocinétique).

L'équation 2.13 correspond à la loi de Darcy généralisée. Le premier terme est associé à l'effet electro-osmotique (réciproque de l'électrocinétique) où le flux hydraulique est induit par une différence de potentiel électrique. Le second terme est la loi de Darcy classique où le flux hydraulique est induit par une différence de pression du fluide. Dans la majorité des cas, exception faite des argiles, le champ électrique n'a pas d'effet sur la vitesse de Darcy, donc l'effet electro-osmotique est négligeable, soit :

$$L \vec{\nabla} \varphi \ll \frac{k}{\eta} (\vec{\nabla} p - \rho_f \vec{g}). \quad (2.14)$$

On obtient alors l'équation classique de Darcy :

$$\vec{U} = -\frac{k}{\eta} \vec{\nabla} p = -K \vec{\nabla} h, \quad (2.15)$$

avec h la hauteur piézométrique (m) et K la conductivité hydraulique (m s^{-1}) définie par :

$$K = \frac{k\rho_f g}{\eta} \quad (2.16)$$

Ainsi en combinant 2.15 dans 2.12 on exprime la densité de courant totale \vec{J} en fonction du gradient de potentiel électrique $\vec{\nabla}\varphi$ (loi d'Ohm) et du gradient de pression hydraulique $\vec{\nabla}p$:

$$\boxed{\vec{J} = -\sigma\vec{\nabla}\varphi + \vec{J}_s} \quad (2.17)$$

avec J_s la densité de courant source définie par :

$$\boxed{\vec{J}_s = -L\vec{\nabla}p} \quad (2.18)$$

On définit un paramètre fondamental appelé coefficient de couplage électrocinétique, en égalant à zéro la densité de courant, soit $\vec{J} = 0$, d'où :

$$C = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial p} \right)_{\vec{J}=0} = \frac{-L}{\sigma} \quad (2.19)$$

2.3.3 L'équation de Poisson

Nous allons maintenant relier la densité de courant présente dans le sous-sol au potentiel électrique mesuré à la surface du sol. Pour cela, considérons un milieu composé d'un volume source noté Ω_i (interne) et d'un volume externe à cette source noté Ω_e . Ces deux volumes sont caractérisés par des conductivités électriques σ_i et σ_e respectivement. Le volume source Ω_i représente le volume poreux dans lequel l'écoulement du fluide a lieu (i.e. zone saturée), Ω_e correspond à la zone vadose et $\partial\Omega$ est la limite entre Ω_i et Ω_e . Bien que, sous l'effet de la capillarité le niveau piézométrique de l'aquifère ne corresponde pas à une interface bien marquée, nous considérerons par la suite cet effet négligeable et par conséquent $\partial\Omega$ sera assimilée à la hauteur piézométrique de l'aquifère (Fig. 2.2). En appliquant l'équation de conservation de la charge ($\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0$) à l'équation 2.17 (limite quasi-statique des équations de Maxwell³), on obtient :

$$\vec{\nabla} \cdot (\sigma \vec{E}) = \mathfrak{S} \quad (2.20)$$

³L'information électromagnétique étant transmise de façon quasi-instantanée dans le système, les équations de Maxwell sont prises dans leur limite quasi-statique (diffusion).

où \mathfrak{S} (en A m^{-3}) représente la densité volumique de courant source tel que :

$$\mathfrak{S} = \vec{\nabla} L \cdot \vec{\nabla} p + L \cdot \vec{\nabla}^2 p. \quad (2.21)$$

A partir de cette expression, on voit que des sources naturelles de courant électrique de nature électrocinétique peuvent être créées :

1. par un gradient de pression fluide non perpendiculaire à une variation du coefficient de couplage électrocinétique (premier terme),
2. par des variations horizontales du coefficient de couplage électrocinétique,
3. par un laplacien non nul du gradient de pression fluide.

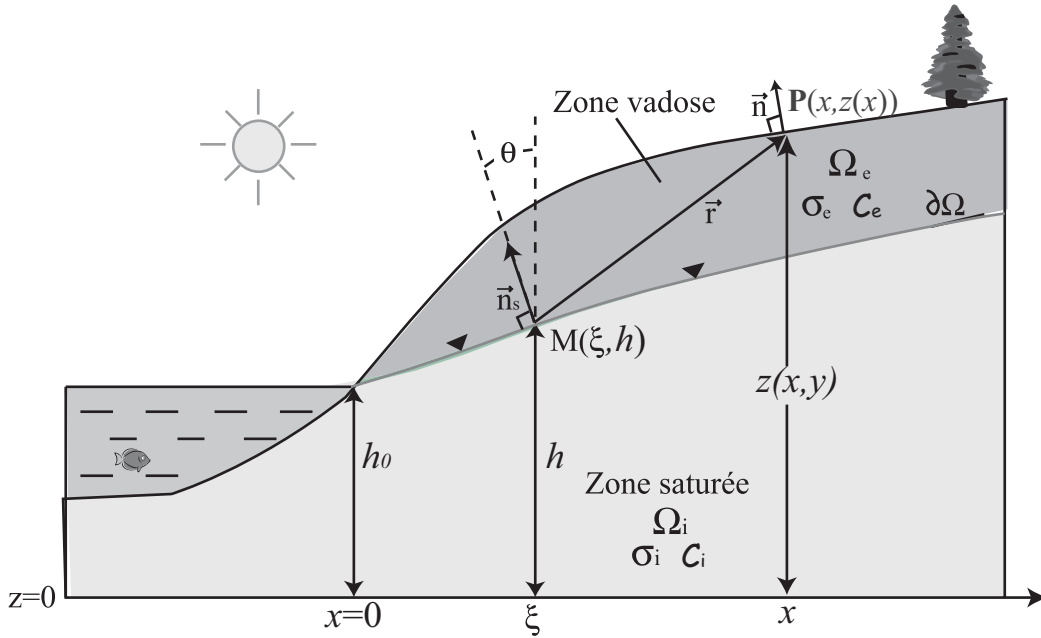


FIG. 2.2 – Schéma du niveau piézométrique associé à un aquifère non confiné. $P(x, z(x))$ correspond au point d'observation, et $M(\xi, h)$ le point source localisé sur le niveau piézométrique ($\partial\Omega$). \vec{r} est le vecteur distance entre ces deux points, \vec{n} le vecteur unité perpendiculaire au niveau piézométrique de l'aquifère, et \vec{n}_s le vecteur unité normal au volume source. La zone saturée Ω_i et la zone non-saturée (zone vadose) Ω_e sont caractérisées par des conductivités électriques σ_i et σ_e et des coefficients de couplage électrocinétique C_i et C_e , respectivement.

Cette densité peut aussi s'exprimer en terme d'une distribution volumique équivalente d'un moment dipolaire tel que $\mathfrak{S} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P}$, avec \vec{P} est un vecteur polarisation équivalent tel que :

$$\vec{P} = -L \vec{\nabla} p \quad (2.22)$$

En supposant une distribution constante de la conductivité dans chaque volume ($\vec{\nabla}\sigma = 0$), de l'équation 2.20 on obtient l'équation de Poisson :

$$\vec{\nabla}^2\varphi(r) = \begin{cases} \vec{\nabla}.P(\vec{r})/\sigma_i, & r \in \Omega_i, \\ 0, & r \in \Omega_e. \end{cases} \quad (2.23)$$

avec Ω_i la zone saturée en eau (nappe phréatique) et Ω_e la zone vadose. Les conditions aux limites imposent que la composante normale de la densité de courant soit continue à l'interface $\partial\Omega$, soit :

$$(\vec{J}_e - \vec{J}_i).\vec{n}_s = \vec{P}.\vec{n}_s, \quad (2.24)$$

$$(\sigma_i\vec{\nabla}\varphi_i - \sigma_e\vec{\nabla}\varphi_e).\vec{n}_s = \vec{P}.\vec{n}_s. \quad (2.25)$$

où \vec{n}_s est le vecteur normal à la surface $\partial\Omega$ (Fig. 2.2).

Furness (1993) montre que la solution de l'équation de Poisson (2.23) avec les conditions aux limites 2.24, s'écrit :

$$\begin{aligned} \varphi(r) = & \frac{1}{\sigma_e} \int_{\Omega_i} G(r, r') \vec{\nabla}'.\vec{P}(r') dV - \frac{1}{\sigma_e} \int_{\partial\Omega} \vec{P}(r').\vec{n}_s(r') G(r, r') dS \\ & - \left(\frac{\sigma_e - \sigma_i}{\sigma_e} \right) \int_{\partial\Omega} \varphi_e(r') \vec{n}_s(r').\vec{\nabla}' G(r, r') dS \end{aligned} \quad (2.26)$$

En utilisant le théorème de la divergence pour la deuxième intégrale, on obtient :

$$\int_{\partial\Omega} \vec{P}(r').\vec{n}_s(r') G(r, r') dS = \int_{\Omega_i} \vec{\nabla}.(\vec{P}(r').G(r, r')) dV \quad (2.27)$$

En introduisant cette expression dans 2.26, on obtient :

$$\begin{aligned} \varphi(r) = & -\frac{1}{\sigma_e} \int_{\Omega_i} \vec{P}(r').\vec{\nabla}' G(r, r') dV \\ & - \left(\frac{\sigma_e - \sigma_i}{\sigma_e} \right) \int_{\partial\Omega} \varphi_e(r') \vec{n}_s(r').\vec{\nabla}' G(r, r') dS. \end{aligned} \quad (2.28)$$

En remplaçant \vec{P} par $-L\vec{\nabla}p$ (Eq. 2.22), on obtient :

$$\begin{aligned} \varphi(r) = & \frac{-L}{\sigma_e} \int_{\Omega_i} \vec{\nabla}p(r').\vec{\nabla}' G(r, r') dV \\ & - \left(\frac{\sigma_e - \sigma_i}{\sigma_e} \right) \int_{\partial\Omega} \varphi_e(r') \vec{n}_s(r').\vec{\nabla}' G(r, r') dS. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Utilisons le théorème de la divergence pour la première intégrale, soit :

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_i} \vec{\nabla} p(r') \cdot \vec{\nabla}' G(r, r') dV &= \int_{\Omega_i} \vec{\nabla} \cdot \left(p(r') \cdot \vec{\nabla}' G(r, r') \right) dV \\ &\quad - \int_{\Omega_i} p(r') \vec{n}_s(r') \cdot \vec{\nabla}'^2 G(r, r') dV \end{aligned} \quad (2.30)$$

$$= \int_{\partial\Omega} p(r') \vec{n}_s(r') \cdot \vec{\nabla}' G(r, r') dS \quad (2.31)$$

car $G(r, r')$ est harmonique ($\vec{\nabla}'^2 G(r, r') = 0$). L'expression 2.29 devient alors :

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \frac{L}{\sigma_e} \int_{\partial\Omega} p(r') \vec{n}_s(r') \cdot \vec{\nabla}' G(r, r') dS \\ &\quad - \left(\frac{\sigma_e - \sigma_i}{\sigma_e} \right) \int_{\partial\Omega} \varphi_e(r') \vec{n}_s(r') \cdot \vec{\nabla}' G(r, r') dS. \end{aligned} \quad (2.32)$$

En utilisant la définition du coefficient de couplage d'électrofiltration C décrit dans l'équation 2.19, on montre que p peut s'écrire :

$$p = \frac{\sigma_i}{-L} \Delta\varphi. \quad (2.33)$$

En utilisant cette l'expression et $\Theta \equiv \sigma_i/\sigma_e$ le rapport des conductivités électriques, 2.32 s'écrit :

$$\varphi(r) = \int_{\partial\Omega} [-\Theta\Delta\varphi(r') + \Theta\varphi_e(r') - \varphi_e(r')] \vec{n}_s(r') \cdot \vec{\nabla}' G(r, r') dS \quad (2.34)$$

Furness (1992) montre que le saut de potentiel $\Delta\varphi(r)$ à la surface $\partial\Omega$ peut s'écrire :

$$\Delta\varphi(r') \equiv \varphi_e(r') - \varphi_i(r'), \quad (2.35)$$

Ce saut de potentiel est caractéristique d'une distribution dipolaire de charges au niveau de la surface piézométrique comme proposé par Fournier (1989) et Birch (1993) et Birch (1998). Ainsi 2.34 devient :

$$\boxed{\varphi(r) = \int_{\partial\Omega} [\Theta\varphi_i(r') - \varphi_e(r')] \vec{n}_s(r') \cdot \vec{\nabla}' G(r, r') dS} \quad (2.36)$$

De plus, sachant que $\varphi_i(r') = C'h(r')$ et $\varphi_e(r') = C'_s h(r')$ avec C' et C'_s les coefficients de couplage d'électrofiltration reliés à la hauteur piézométrique en milieu saturé et non saturé respectivement, 2.36 s'écrit :

$$\boxed{\varphi(r) = \int_{\partial\Omega} [\Theta C' - C'_s] h(r') \vec{n}_s(r') \cdot \vec{\nabla}' G(r, r') dS} \quad (2.37)$$

2.3.4 Expression finale du potentiel spontané

Pour obtenir les expressions finales du potentiel spontané mesuré à la surface du sol, calculons la fonction de Green de l'équation de Poisson (2.23). Cette fonction est solution de :

$$\vec{\nabla}^2 G(r) = \begin{cases} \delta^3(r - r'), r \in \Omega_i, \\ 0, r \in \Omega_e. \end{cases} \quad (2.38)$$

où $\delta^3(r - r')$ représente la distribution volumique 3D en dirac au point source. La solution de cette fonction de Green pour un demi-espace homogène avec les conditions aux limites $\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \varphi = 0$, est :

$$G(r, r') = -\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{|r - r'|} + \frac{1}{|r - r''|} \right). \quad (2.39)$$

où r'' est l'image miroir du point source par rapport à la surface du sol. Si la topographie du sol est relativement faible, la fonction de Green se réduit à :

$$G(r, r') = -\frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{|r - r'|} \right). \quad (2.40)$$

L'expression 2.37 s'écrit alors :

$$\boxed{\varphi(r) = \frac{c'}{2\pi} \int_{\partial\Omega} h(r') \left(\frac{\vec{n}_s(r') \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}{|r - r'|^3} \right) dS} \quad (2.41)$$

avec c' le coefficient de couplage apparent tel que $c' = \Theta C' - C'_s$

Si la résistivité de la zone vadose ($1/\sigma_e$) est plus forte que la résistivité de l'aquifère $\Theta C' \geq C'_s$, il est clair que ces contrastes de conductivité jouent un rôle primordial dans l'amplitude des signaux électriques mesurés à la surface du sol. Ce contraste dans le sous-sol peut être déterminé par la méthode de résistivité électrique.

Si la conductivité électrique est relativement uniforme $\Theta \approx 1$, l'on retrouve le modèle de Fournier où $c' \equiv C' - C'_s$ (cf. chapitre 3.3.2 et équation 6 dans Fournier (1989)). Fournier (1989) et Birch (1993) utilisent également l'approximation $C'_s \ll C'$ car l'amplitude du coefficient de couplage diminue quand la saturation en eau diminue (chapitre 2.4.2). Ainsi, lorsque la frange capillaire au sommet de l'aquifère est mince, il est possible d'utiliser l'approximation $c' \approx C'$. En revanche, si cette zone de capillarité est importante, le coefficient de couplage C'_s dans la zone vadose ne doit pas être négligé.

Sur le terrain, la mesure du potentiel spontané se fait toujours par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est noté φ_0 . Nous notons h_0 la hauteur piézométrique à ce point de référence. L'expression du potentiel spontané mesuré entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence s'écrit alors :

$$\varphi(r) - \varphi_0 \approx \frac{c'}{2\pi} \int_{\partial\Omega} (h(r) - h_0) \frac{\vec{n}_s(r') \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dS. \quad (2.42)$$

La partie sous l'intégrale correspond à l'angle solide Ω sous lequel la source est vue du point d'observation P. Si ce point d'observation est suffisamment proche de la source, nous avons $\Omega = 2\pi$. On peut ainsi obtenir une approximation du premier ordre du potentiel spontané mesuré en un point $P(x, h)$ situé à la surface du sol :

$$\varphi(x, h) \approx c' (h(x, h) - h_0) \quad (2.43)$$

avec x, h les coordonnées du point d'observation. La contribution électrocinétique du potentiel spontané est ainsi proportionnelle à la différence de hauteur piézométrique.

2.3.5 Influence de la conductivité électrique du sol

L'équation de conservation de la densité de courant électrique nous a conduit à l'expression 2.20. A partir de cette expression, nous avons établi l'expression du potentiel électrique mesuré à la surface du sol, en supposant une distribution de conductivité électrique continue dans le sous-sol (Eq. 2.42). Or, lors d'une étude sur un terrain hétérogène, les variations de conductivité électrique doivent être prises en compte car elles influencent considérablement les courants électriques dans le sous-sol.

En considérant ces hétérogénéités, l'équation de Poisson (Eq. 2.23) s'écrit :

$$\nabla^2 \varphi(P) = - \underbrace{\frac{1}{\sigma} \vec{\nabla} \cdot [L(\vec{\nabla} p - \rho_f \vec{g})]}_{\text{sources primaires}} + \underbrace{\frac{\vec{\nabla} \sigma}{\sigma} \cdot E}_{\text{sources secondaires}} \quad (2.44)$$

Le potentiel électrique mesuré en surface résulte donc de deux contributions :

1. des sources primaires associées à des densités naturelles de courant source et
2. des sources secondaires associées à des hétérogénéités de résistivité électrique dans le sous-sol.

Ces hétérogénéités, qui perturbent la distribution du champ électrique, sont représentées de façon fictive par des accumulations de charges sur les surfaces de saut de résistivité. Une campagne de mesures de potentiel spontané doit donc, en principe, être complétée par des mesures de résistivité électrique.

Nous allons maintenant passer en revue les différentes propriétés du milieu poreux qui influencent le couplage électrocinétique.

2.4 Le coefficient de couplage électrocinétique

2.4.1 Sa gamme de variation

Le paramètre fondamental habituellement utilisé pour décrire en laboratoire le phénomène électrocinétique est le coefficient de couplage électrocinétique, associé aux variations de pression fluide C (Eq. 2.19).

En prenant en compte la conductivité de surface (σ_s), Revil et al. (1999b) ont complété l'expression d'Helmholtz-Smoluchowski (Eq. 2.8) en exprimant le coefficient de couplage électrocinétique au moyen d'une fonction $H(\xi)$, qui dépend du rapport entre la conductivité de surface des minéraux et la conductivité du fluide ($\xi = \sigma_s/\sigma_f$). C s'écrit alors :

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\eta_f \sigma_f} \frac{1}{H(\xi)} = \frac{C_{HS}}{H(\xi)}, \quad (2.45)$$

avec C_{HS} le coefficient de couplage électrocinétique d'Helmholtz-Smoluchowski. D'après Revil et al. (2002a), la fonction $H(\xi)$ est bornée par :

$$F \frac{\sigma_s}{\sigma_f} \leq H(\xi) \leq 1 \quad (2.46)$$

On définit aussi un coefficient C' associé aux variations de hauteur d'eau tel que $C' = \rho_f g C$. Ce coefficient est alors compris entre :

$$\underbrace{\frac{\rho_f g \epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\eta_f F \sigma_s}}_{\text{eau douce ou présence d'argile}} \leq |C'| \leq \underbrace{\frac{\rho_f g \epsilon \zeta}{\eta_f \sigma_f}}_{\text{eau saline}} \quad (2.47)$$

La partie de gauche de l'inégalité 2.47 s'applique aux eaux dans lesquelles la conductivité de surface prédomine ($\sigma_f \ll \sigma_s$). La partie de droite correspond à l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski (Eq. 2.8) pour un milieu poreux faiblement argileux ou pour un électrolyte

très salin donc très conducteur. Dans cette limite, le coefficient de couplage est indépendant de la texture du milieu poreux, étant donné que la perméabilité est suffisamment grande pour permettre au fluide de s'écouler dans le réseau poreux.

En prenant les valeurs suivantes typiques d'une eau souterraine : $\epsilon_f = 80 \epsilon_0$ ($\epsilon_0 = 8.8 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), $\rho_f = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ et $\eta_f = 8.84 \times 10^{-4} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$, 2.47 peut s'écrire :

$$-7.88 \times 10^{-3} \frac{\zeta}{F\sigma_s} \leq |C'| \leq -7.88 \times 10^{-3} \frac{\zeta}{\sigma_f} \quad (2.48)$$

avec C' exprimé en mV m^{-1} . Pour avoir une idée de la gamme de variation de C' , prenons les valeurs suivantes d'une eau douce : $\sigma_f \approx 2 \times 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ et $\zeta = -30 \text{ mV}$ (Revil & Leroy (2001)), ainsi que les valeurs suivantes pour un sable argileux contenant de la smectite : $\zeta = -30 \text{ mV}$, $F = 20$ et $\sigma_s = 0.1 \text{ S.m}^{-1}$. Avec ces valeurs, le coefficient de couplage électrocinétique est compris entre $C' \approx -11 \text{ mV.m}^{-1}$ et $C' \approx -0.1 \text{ mV.m}^{-1}$.

L'inégalité 2.47 montre que le coefficient de couplage électrocinétique dépend de paramètres physiques (facteur de formation, perméabilité), chimiques (conductivité du fluide et de surface, pH) et externes (température, saturation en eau). De plus, nous voyons que le signe du potentiel ζ détermine le signe du coefficient de couplage électrocinétique. Afin d'interpréter les mesures de terrain et de valider les modèles, il est nécessaire de comprendre l'effet de ces principaux paramètres sur le phénomène d'électrofiltration.

2.4.2 Paramètres influençant le phénomène d'électrofiltration

2.4.2.1 La conductivité électrique du fluide

En considérant un environnement ne contenant pas d'argile, la partie droite de l'inégalité 2.48 montre qu'à valeur de potentiel ζ constante, la valeur absolue du coefficient C' diminue lorsque la conductivité du fluide augmente. Dans Revil et al. (2003), nous avons reporté des valeurs de coefficients de couplage électrocinétique issues de la littérature en fonction de la conductivité du fluide (figure 2.3). A partir de la corrélation log-log établie d'après ces données ($\text{Log}_{10} |C'| = -0.921 - 1.091 \text{ Log}_{10}(\sigma_f)$ avec $r = 0.987$), une eau douce à $\sigma_f \approx 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ aura un coefficient de couplage d'environ -18 mV.m^{-1} , alors que pour une eau plus salée de conductivité $\sigma_f \approx 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$, la valeur du coefficient de couplage électrocinétique sera d'environ $-1,5 \text{ mV.m}^{-1}$. Dans ce cas, l'amplitude des signaux

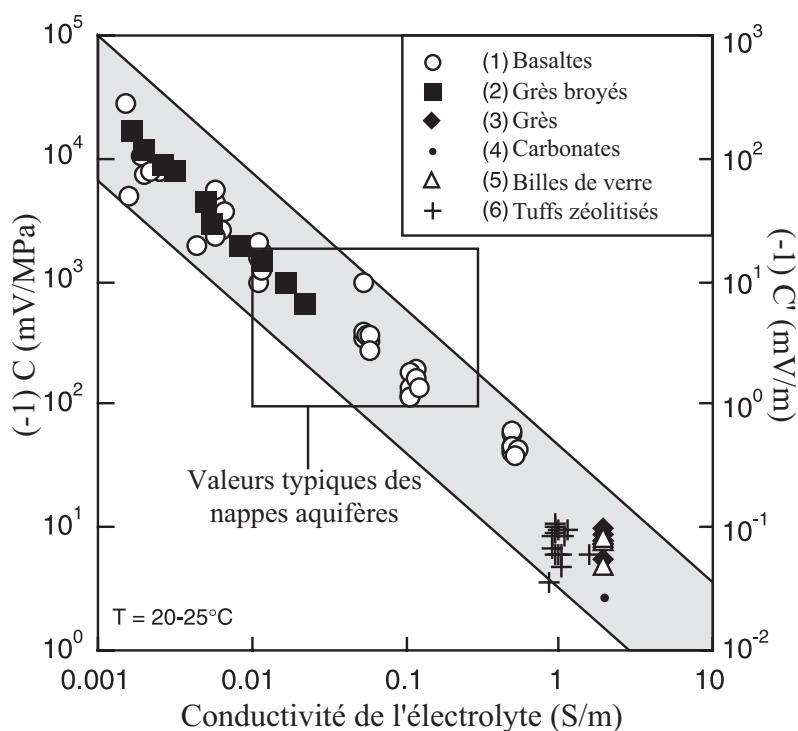


FIG. 2.3 – Coefficient de couplage électrocinétique en fonction de la conductivité électrique pour différents types de roches à des pH compris entre 5.6 et 7 (excepté pour les carbonates). Données issues de la bibliographie : (1) A. Revil et D. Hermitte (2001) non publié, (2) Lorne et al. (1999), (3) (4) et (5) Pengra et al. (1999) et (6) Revil et al. (2002a) (Figure 3 de l'article de Revil et al. (2003), chapitre 3).

de potentiel spontané associés au phénomène électrocinétique sera faible. La largeur de la bande de variation du coefficient de couplage est associée à différents paramètres : minéralogie, propriétés physiques des échantillons (facteur de formation, conductivité de surface), chimie des solutions, pH. Cette bande est valable pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 10.

Le potentiel ζ est également influencé par la conductivité du fluide. Nous avons vu dans l'équation 2.6 que plus la concentration en espèces ioniques augmentait (i.e. augmentation de la salinité), plus l'épaisseur de la couche diffuse diminuait. Dans ce cas, la longueur de Debye est de l'ordre du rayon des ions. Près de la surface du minéral, il y a donc une importante concentration de cations qui écrante la charge du minéral et diminue ainsi la valeur absolue du potentiel ζ .

2.4.2.2 Le pH

La charge de surface des grains ainsi que les réactions électrochimiques entre la surface des grains et l'électrolyte des pores sont influencées par le pH. Ishido & Mizutani (1981), Morgan et al. (1989) et Lorne et al. (1999) ont étudié l'influence du pH sur l'électrofiltration. Leurs études montrent que plus le pH augmente, plus le potentiel ζ devient négatif. Leurs études montrent également une inversion du signe du potentiel ζ pour des faibles valeurs de pH. Ce changement de signe s'effectue au pH du point de charge nulle $\text{pH}(\text{phz})^4$. Pour un sable de Fontainebleau $\text{pH}(\text{phz}) = 2,5$ (Lorne et al. (1999)), pour des alluminosilicates amorphes $\text{pH}(\text{phz}) = 5,1$ et $4,15$ pour la kaolinite (références dans Revil et al. (1999b)). Le modèle de Revil et al. (1999b) permet d'expliquer la dépendance du potentiel ζ en fonction du pH. Comme la plupart des eaux naturelles ont un pH compris entre 5,7 et 8 le potentiel ζ sera le plus souvent négatif.

2.4.2.3 La Température

Les paramètres tels que la constante diélectrique du fluide ϵ_f , la conductivité du fluide σ_f , la viscosité dynamique du fluide η_f et la conductivité électrique de surface Σ_s sont fonction de la température. Revil et al. (1998) expriment ces dépendances de façon linéaire. Leur modèle montre que le rapport entre la conductivité de surface et la conductivité du fluide (exprimé par ξ) augmente avec la température. Par conséquent, le potentiel ζ dépend de la température contrairement aux hypothèses de Morgan et al. (1989). Revil et al. (1999b) expriment la dépendance au premier ordre du potentiel ζ avec la température (dans des conditions de haute salinité $\xi \ll 1$) par :

$$\zeta(T) = \zeta(T_0) [1 + \vartheta_\zeta (T - T_0)] \quad (2.49)$$

où T_0 est la température de référence (25°C) et pour le quartz $\vartheta_\zeta \sim 1,71 \times 10^{-2}^\circ\text{C}^{-1}$. Ce modèle est en accord avec les données d'Ishido & Mizutani (1981) qui ont observé une augmentation du potentiel ζ avec la température sur des grains de quartz baignant dans une solution aqueuse de KNO_3 à $\text{pH}=6,1$. En revanche, Morgan et al. (1989) ont observé une diminution de C_{HS} de $4 \text{ mV}/\text{bar}$ sur des échantillons pulvérisés de granite

⁴Le pH du point de charge nulle noté $\text{pH}(\text{phz})$ est le pH pour lequel la charge de surface est nulle, soit $\zeta = 0$

baignant dans une solution de NaCl à pH=5,5 et passant de 5 à 70 °C. Revil et al. (1999b) expliquent la différence entre ces deux travaux par les cinétiques des réactions chimiques qui prennent place au niveau de la double couche électrique. Morgan et al. (1989) ont laissé leurs échantillons en équilibre avec l'électrolyte pendant 4 heures alors qu'Ishido & Mizutani (1981) les ont laissés plus de 43 h. Comme le temps d'équilibre entre la silice et l'électrolyte prend plusieurs heures, il est possible que Morgan et al. (1989) n'aient pas pu observer la dépendance du potentiel ζ avec la température.

Bernabé et al. (2003) ont étudié en laboratoire l'effet de la température sur le potentiel électrique. Leurs résultats montrent qu'à des températures inférieures à 70 °C, le couplage électrocinétique est la cause principal des signaux électriques, alors que les couplages d'électro-dispersion et d'électro-diffusion prédominent aux températures supérieures à 100 °C.

2.4.2.4 La conductivité électrique de surface

Nous avons vu que le coefficient de couplage dépend de la conductivité électrique de surface σ_s au travers de la fonction $H(\xi)$ (Eq. 2.45). Nous allons voir que cette fonction dépend de la topologie de l'espace poreux interconnecté. Revil et al. (1999b) ont montré qu'au premier ordre, $H(\xi)$ pouvait s'écrire :

$$H(\xi) \approx 1 + 2(F - 1) \xi \quad (2.50)$$

avec F le facteur de formation et ξ le rapport entre la conductivité de surface des minéraux et la conductivité du fluide. Remarquons que lorsque ξ tend vers 0 (i.e. aux fortes salinités), $H(\xi)=1$ et l'on retrouve le modèle d'Helmholtz-Smoluchowski (Eq. 2.8).

Ce rapport ξ , appelé le nombre de Dukhin, est défini par :

$$\xi = \frac{\sigma_s}{\sigma_f} = \frac{4}{d} \left(\frac{\Sigma_s}{\sigma_f} \right) \quad (2.51)$$

où Σ_s est la conductance de surface spécifique (S) et d est le diamètre moyen des grains (m) (Revil & Leroy (2001)). La conductivité de surface spécifique d'un grain de minéral caractérise l'excès de conductivité à la surface du grain, par rapport à celle de son électrolyte. En utilisant l'expression du rayon effectif des pores $\Lambda = d/[3(F - 1)]$, on obtient :

$$\xi = \frac{4}{3} \left(\frac{\Sigma_s}{(F - 1)\Lambda\sigma_f} \right) \quad (2.52)$$

En utilisant cette expression dans 2.50, puis dans 2.45, on obtient le coefficient de couplage, au premier ordre, en fonction de la microstructure du milieu poreux :

$$C \approx \frac{C_{HS}}{1 + 2\Sigma_s/(\Lambda\sigma_f)} \quad (2.53)$$

Ce modèle explique la diminution du coefficient de couplage lorsque la conductivité de surface augmente. Il montre également que le coefficient de couplage augmente avec le rayon effectif des pores. Ainsi, un sable composé de quartz dont le diamètre moyen des pores est compris entre 100 et 200 μm aura un effet électrocinétique plus important qu'un sable argileux dont le diamètre moyen des pores est plus faible (10 et 0.01 μm).

2.4.2.5 La perméabilité

Antraygues & Aubert (1993) ont étudié l'évolution du potentiel électrique en fonction de la taille des grains de quartz. Leurs résultats montrent en effet une augmentation du potentiel électrique en fonction du diamètre moyen des grains. La perméabilité s'exprime en fonction du rayon moyen des pores par :

$$k = \frac{\Lambda^2}{8F} \quad (2.54)$$

Lorne et al. (1999) ont étudié l'évolution du potentiel ζ en fonction de la perméabilité sur des grès de Fontainebleau broyés. Leurs résultats montrent que, pour des perméabilités supérieures à 10^{-12} m^2 , le coefficient de couplage C reste constant. En revanche, nous allons voir que les faibles perméabilités influencent le couplage électrocinétique.

En utilisant 2.54 dans 2.53 on obtient l'expression du rapport C/C_{HS} en fonction de la perméabilité :

$$\frac{C}{C_{HS}} \approx \frac{1}{1 + \frac{2\Sigma_s}{\sqrt{8Fk}\sigma_f}} \quad (2.55)$$

La figure 2.4 représente l'influence de la perméabilité sur le rapport C/C_{HS} , pour un grès de conductance de surface $\Sigma_s = 10^{-9} \text{ S}$ (Revil (2002)), baignant dans une électrolyte de salinité $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, avec des facteurs de formation F compris entre 10 et 100. Cette figure montre bien que l'influence de la perméabilité sur le coefficient de couplage électrocinétique est négligeable pour des perméabilités élevées (ici pour $k > 10^{-12} \text{ m}^2$).

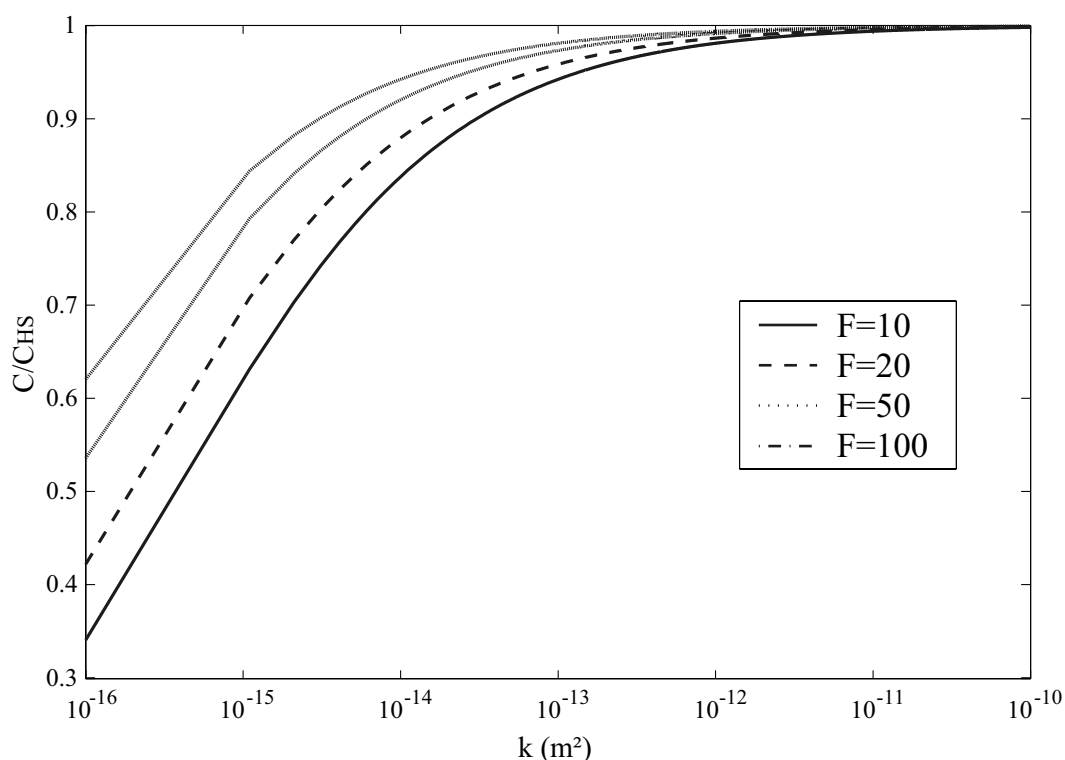


FIG. 2.4 – Évolution du rapport entre les coefficients de couplage électrocinétique C et C_{HS} en fonction de la perméabilité (k) pour différentes valeurs du facteur de formation F .

2.4.2.6 La saturation partielle de l'électrolyte

La saturation partielle est un paramètre important dans la compréhension des signaux PS mesurés sur des systèmes hydrothermaux (Aubert & Atangana (1996), Revil et al. (2004a)), dans la zone vadose (Perrier & Morat (2000), Doussan et al. (2002), Darnet & Marquis (2003)) et sur des sites contaminés par des hydrocarbures (Jiand et al. (1998)), car le milieu poreux contient plusieurs phases (eau, vapeur d'eau, CO_2 , liquide non-mouillant).

Cependant, peu d'expériences en laboratoire ont été réalisées pour étudier le coefficient de couplage en saturation partielle. Antraygues & Aubert (1993) ont effectué des mesures de potentiel électrique sur une colonne de sable soumise à un flux de vapeur. Leurs résultats mettent en évidence des anomalies PS importantes et stables associées au flux de vapeur dans la colonne de sable.

De même, en introduisant des bulles d'air dans des échantillons de granite, Morgan et al. (1989) ont observé une augmentation d'un facteur 3 à 4 du coefficient de couplage. Sprunt et al. (1994) ont enregistré le même effet sur des échantillons de calcaire avec une

augmentation d'un facteur 2 du coefficient de couplage.

Revil et al. (1999b) proposent deux explications à ces observations :

1. la surface des bulles de gaz présente un déficit de charge qui perturberait la double couche électrique du milieu poreux,
2. le caractère isolant des bulles de gaz diminue la conductivité électrique du milieu poreux et augmente ainsi l'amplitude du coefficient de couplage.

La seconde explication est la plus acceptable car la première reste peu connue. Afin de prendre en compte le caractère isolant de la phase gazeuse, Revil et al. (1999b) ont introduit l'effet de la saturation partielle dans les expressions de la conductivité électrique (σ_f) et de la densité volumique des contre-ions de la double couche électrique (Q_v). Dans le domaine des hautes salinités ($\xi \ll 1$), ils expriment le coefficient de couplage électrocinétique C normalisé par le coefficient de couplage d'Helmholtz-Smoluchowski C_{HS} par :

$$\frac{C}{C_{HS}} = \frac{1}{S_e^2 \left(1 + 2 \left(\frac{F}{S_e^2} - 1 \right) \frac{\xi}{S_e} \right)} \quad (2.56)$$

avec S_e la saturation effective de la roche telle que :

$$S_e = \begin{cases} \frac{S_w - S_{w0}}{1 - S_{w0}}, & S_w > S_{w0}, \\ 0, & S_w < S_{w0}. \end{cases} \quad (2.57)$$

où S_w est la saturation en eau et S_{w0} est la saturation irréductible de la roche qui correspond au seuil au dessous duquel il n'y a plus d'écoulement dans le milieu poreux de la roche et par conséquent aucun signal d'électrofiltration ($S_{w0}=0,1$ pour des sables ; $S_{w0}=0,3$ pour des argiles, Revil et al. (1999b)).

Ce modèle, présenté sur la figure 2.5 pour de fortes salinités, explique l'augmentation du potentiel d'électrofiltration sur plusieurs ordres de grandeur en présence de gaz dans le milieu poreux (diminution de S_w). En effet, au delà d'un seuil critique dépendant de ξ , le coefficient de couplage électrocinétique augmente lorsque la saturation en eau diminue. En revanche, lorsque la saturation passe au dessous de ce seuil, le coefficient de couplage diminue fortement avec la saturation en eau jusqu'à la saturation irréductible.

Ce modèle ne permet cependant pas d'expliquer les résultats de Guichet et al. (2003) obtenus lors de l'injection d'azote, d'argon et de dioxyde de carbone dans une colonne

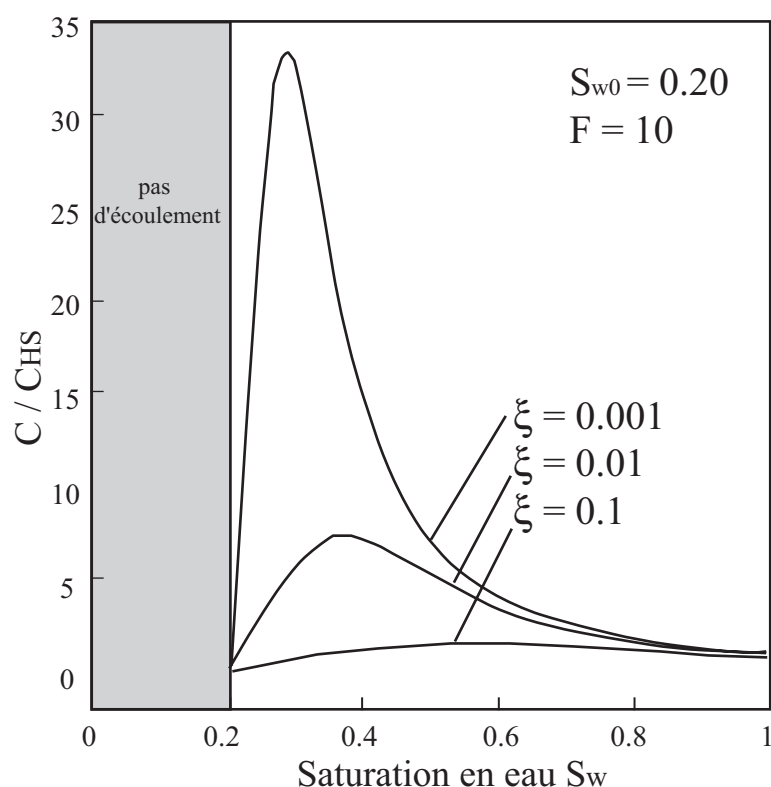


FIG. 2.5 – Évolution du coefficient de couplage électrocinétique C normalisé par C_{HS} en fonction de la saturation en eau S_w dans le domaine des fortes salinités ($\xi \ll 1$) (d'après Revil et al. (1999b)).

de sable en conditions de saturation partielle ($0.4 \leq S_w \leq 1$). En effet, leurs résultats montrent que le coefficient de couplage électrocinétique diminue d'un facteur 3 lorsque la saturation en eau passe de 100% à 40% (figure 2.6) alors que le modèle de Revil et al. (1999b) prévoit l'inverse (figure 2.5).

Récemment, Revil & Cerepi (2004) ont effectué des expériences en conditions biphasiques sur des échantillons de roche consolidée (dolomite). Leurs résultats sont en accord avec ceux de Guichet et al. (2003) car ils montrent une diminution du coefficient de couplage électrocinétique lorsque la saturation en eau diminue.

Des études en présence d'hydrocarbures ont également été réalisées par Jiand et al. (1998) qui montrent que les coefficients de couplage électrocinétique des échantillons saturés en sel sont de trois ordres de grandeur plus faibles que ceux d'échantillons saturés en hydrocarbures. En revanche, lorsqu'on compare les coefficients de couplage d'Onsager (L_{12}), ceux des échantillons saturés en sel sont de trois ordres de grandeur plus élevés que ceux des échantillons saturés en hydrocarbures. Ceci s'explique par la très faible conduc-

tivité des hydrocarbures par rapport au sel.

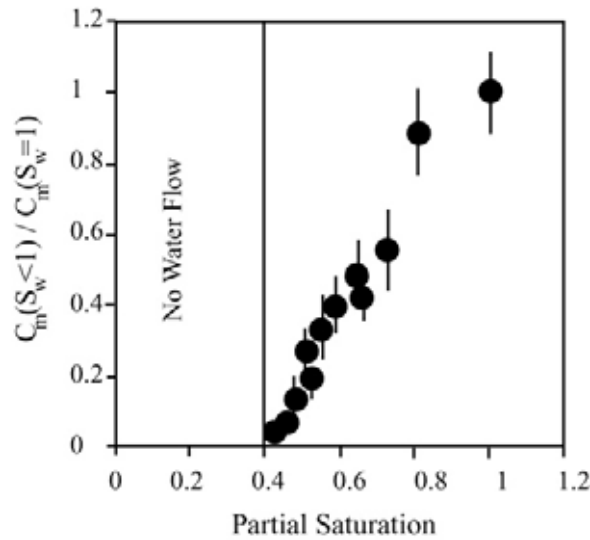


FIG. 2.6 – Évolution du coefficient de couplage électrocinétique normalisé en fonction de la saturation en eau dans le cas de l'injection d'argon à pH=8, $\sigma_f=140 \mu\text{S}/\text{cm}$ (d'après Guichet et al. (2003)).

L'ensemble de ces expériences montrent qu'à ce jour il est difficile de prédire l'évolution du coefficient de couplage électrocinétique en condition de saturation partielle.

2.5 Conclusion

Nous venons de voir que la circulation d'un fluide dans le milieu poreux crée un courant électrique responsable d'un phénomène de polarisation dont on peut mesurer la signature électrique à la surface du sol. La distribution spatiale de ce potentiel électrique est fonction de la géométrie et de l'intensité de la source (i.e. de l'écoulement de l'eau). Ce phénomène d'électrofiltration a été quantifié au niveau microscopique et macroscopique. La théorie développée dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans *Geophysical Journal International* (Revil et al. (2004b)⁵) présentée page suivante. Dans cet article, nous utilisons également une méthode d'inversion des signaux PS pour retrouver le niveau piézométrique d'un aquifère en terrain volcanique (Ile de la Réunion).

La théorie de l'électrofiltration étant désormais suffisamment établie, les signaux PS

⁵Revil A., V. Naudet and J.-D. Meunier, 2004, The hydroelectric problem of porous rocks : Inversion of the water table from self-potential data, *Geophysical Journal International*, sous presse

peuvent être inversés pour obtenir des informations sur la dynamique des écoulements souterrains.

Au cours de cette thèse, nous avons étudié différentes méthodes d'interprétation des signaux PS d'origine électrocinétique que nous présentons dans le chapitre suivant. Ces méthodes pourront également s'adapter aux signaux d'origine électro-rédox lorsque les processus sous-jacents à ce phénomène seront davantage quantifiés.

The hydroelectric problem of porous rocks: inversion of the position of the water table from self-potential data

A. Revil, V. Naudet and J. D. Meunier

CNRS-CEREGE, Université Aix-Marseille 3, Europôle de l'Arbois, BP 80, 13545 Aix-en-Provence, Cedex 4, France

Accepted 2004 July 19. Received 2004 July 8; in original form 2003 May 7

SUMMARY

The self-potential (SP) method is a fast and cheap reconnaissance tool sensitive to ground water flow in unconfined aquifers. A model based on the use of Green's functions for the coupled hydroelectric problem yields an integral equation relating the SP field to the distribution of the piezometric head describing the phreatic surface and to the electrical resistivity contrast through this phreatic surface. We apply this model to SP data measured on the south flank of the Piton de la Fournaise volcano, a large shield volcano located on Réunion island, Indian ocean. The phreatic surface, inverted with the help of the Simplex algorithm from the SP data, agrees well with the available information in this area [one borehole and electromagnetic (EM) data]. This interpretation scheme, which we call electrography, has many applications to the crucial problem of water supply in volcanic areas where drilling is expensive.

Key words: permeability, porous medium, self-potential, streaming potential, water table.

1 INTRODUCTION

In populated volcanic areas, water supply becomes a crucial problem as a result of the increase of consumption associated with an increase of the population densities. In addition, drilling a set of boreholes in a basaltic formation to constrain efficiently the geometry of preferential ground water flow pathways, the depth of the water table and the distribution of the hydraulic transmissivity is a very expensive and difficult task. This explains an emerging interest in developing and using geophysical (non-intrusive) prospecting methods providing complementary hydrogeological information with a minimum of *in situ* calibration data. Among these geophysical methods, a particular attention has been devoted recently to methods sensitive to water saturation and water flow. These include the electrical resistivity tomography (ERT), electromagnetic (EM) methods and the self-potential (SP) methods (e.g. Fournier 1989; Aubert *et al.* 1993; Aubert & Yéné Atangana 1996; Titov *et al.* 2000).

The ERT and EM methods are active methods used to image the DC or the frequency-dependent electrical resistivity distribution inside the ground. In principle, water-saturated rocks should appear more conductive than the same partially saturated rocks located in the vadose zone. However electrical resistivity measurements do not perform well to determine the shape of the ground water level. This is because saturation, hence electrical conductivity, already starts to increase in the vadose zone, as a result of capillary effects and evaporation. So electrical conductivity rarely shows a sharp change across the water table.

The SP method consists of the passive measurements of the electrical potential distribution at the ground surface. This distribution shows usually electrical potential anomalies termed SP anomalies. These anomalies are associated with natural polarization mecha-

nisms occurring at depth. The most important SP anomalies (several hundreds of mV) are redox in nature and associated with ore deposits (e.g. Furness 1992, 1993) and contaminant plumes (Naudet *et al.* 2003). Hydrothermal systems also generate strong SP anomalies associated with the vorticities of the convection pattern (e.g. Revil *et al.* 2004). Some hopes have been also formulated concerning the use of the SP method in hydrogeology. Indeed, in absence of the redox component, the main contribution to the SP signals is usually associated with ground water flow through the electrokinetic (hydroelectric) coupling (e.g. Jouniaux *et al.* 2000; Revil *et al.* 2002; Trique *et al.* 2002, and references therein). The SP method is non-destructive, fast, inexpensive and very simple to implement in the field requiring only a few non-polarizing electrodes and a high internal impedance voltmeter. In addition, electrical noise is usually low in volcanic areas, which implies a good signal-to-noise ratio as discussed below.

Despite the recent development of some inverse algorithms applied to the interpretation of SP anomalies (e.g. Sailhac & Marquis 2001), there is still some debate about the origin of SP signals related to ground water flow and their interpretation in terms of water table elevation. Zablocki (1978) and Jackson & Kauahikaua (1987) assume that SP signals are mainly related to the distance along which water percolates vertically through the vadose zone before reaching the water table. Based on these preliminary works, Aubert *et al.* (1993) developed an interpretation scheme called the self-potential surface (SPS) method in which the SP sources were assumed to be located into the vadose zone. In contrast, Fournier (1989) assumed that the main SP contribution was located along the water table and that the variations of the hydraulic head were directly responsible for the electrical potential anomalies measured at the ground surface.

In this paper, we discuss a model connecting SP signals to the shape of the water table. An optimization algorithm based on the Simplex method is used to invert SP data in terms of water table elevation. This algorithm is applied to a case study corresponding to the site of Marelongue, which is located on the south flank of the Piton de la Fournaise volcano, a large shield volcano on Réunion island in the Indian ocean. This site was chosen for its accessibility and for the number of previous geophysical and hydrogeological investigations made in this area to detect preferential ground water circulations (e.g. Aubert *et al.* 1993; Boubekraoui *et al.* 1998; Boubekraoui & Aubert 1999, and references therein).

2 WATER TABLE FROM SELF-POTENTIAL

2.1 Contribution associated with the water table

We note Ω_i the internal region of the ground in which fluid flow occurs, Ω_e the external region and $\partial\Omega$ the interface between Ω_i and Ω_e : consequently $\partial\Omega$ represents the water table (Fig. 1). Of course, the water table is, strictly speaking, not a sharp interface as a result of the existence of the capillary fringe. We choose deliberately to neglect these effects in the present work.

From thermodynamic arguments, the total electrical density \mathbf{J} in an isotropic porous material is always the sum of a conductive current, described by the Ohm's law, and a net (or driving) source current density \mathbf{J}_s . This driving current source is presently associated with the pore fluid pressure field. Therefore, the total current density is given by (e.g. Titov *et al.* 2000; Revil 2002, and references therein)

$$\mathbf{J} = -\sigma(\nabla\varphi - C\nabla p), \quad (1)$$

$$C \equiv -L/\sigma. \quad (2)$$

In eqs (1) and (2), φ and p are the electrical potential (expressed in V) and the fluid pressure (in Pa), respectively, σ is the electrical conductivity of the porous rock (in S m^{-1}), C is the electrokinetic coupling coefficient (expressed in V Pa^{-1}) (see Jouniaux *et al.* 2000, for some laboratory data), L is an electrokinetic coupling term (in $\text{A Pa}^{-1} \text{ m}^{-1}$) and $\mathbf{J}_s = -L\nabla p = \sigma C\nabla p$ is the electrokinetic current

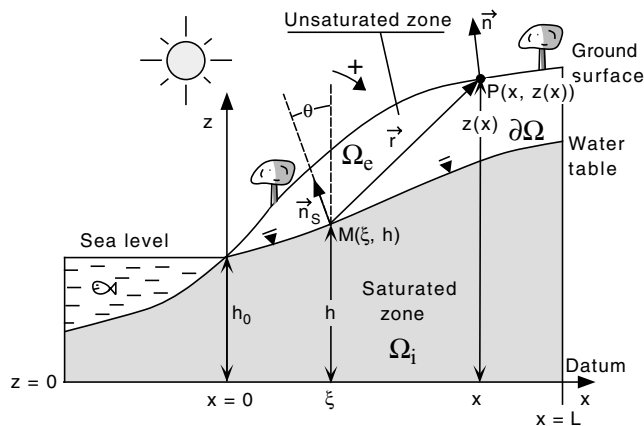


Figure 1. Sketch indicating the position of the water table and the position of the ground surface. In our model, the self-potential (SP) signal measured at point P located at the ground surface (or possibly in a borehole) is the convolution of all the dipolar electrokinetic sources associated with the phreatic surface indicated by the small inverted triangles. The unit vectors \mathbf{n} and \mathbf{n}_s are outward vectors normal to the ground surface and water table, respectively.

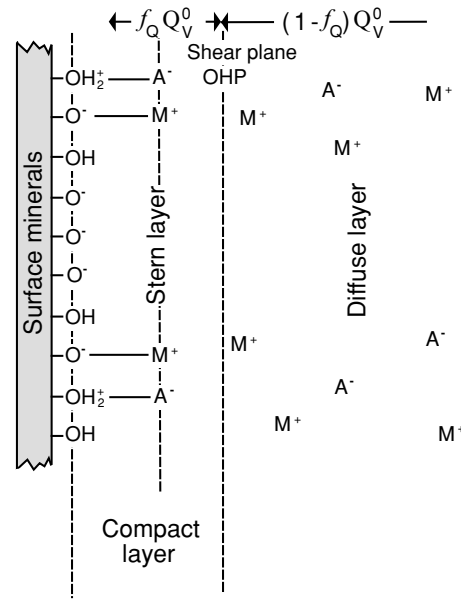


Figure 2. Electrical double layer coating the surface of the grains. The electrical double layer comprises the Stern layer and the Gouy–Chapman diffuse layer, A^- and M^+ correspond to the anions and cations, respectively. The zeta potential represents the potential at the shear plane where the hydrodynamic velocity of the pore fluid is zero. The charge density \bar{Q}_V^0 is the fraction of the excess charge contained in the (Gouy–Chapman) diffuse layer per unit pore volume, Q_V^0 is the total excess charge per unit pore volume balancing the deficit of charges of the minerals, which is in turn directly connected to the cation exchange capacity (CEC) of the minerals, and f_Q is the fraction of the countercharge contained in the Stern layer (see Revil & Leroy 2004). The excess of positive versus negative charges in the Gouy–Chapman diffuse layer reflect a global positive (excess) charge in this layer. This positive charge can be drag by the pore water when flowing through the porous material.

source density (in A m^{-2}), which acts as a source term for electromagnetic disturbances in the Maxwell equations. The microscopic origin of the hydroelectrical coupling described by eq. (1) is associated with the drag of the excess of electrical charges contained in the Gouy–Chapman diffuse layer (Fig. 2). In this section, we will ignore potential contributions to SP signals located in the vadose zone (see Section 2.2 below).

Using eq. (1) and the continuity equation $\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$ (conservation of charge in the quasi-static limit of the Maxwell equations), we obtain

$$\nabla \cdot (\sigma \mathbf{E}) = \mathfrak{I}, \quad (3)$$

$$\mathfrak{I} = -\nabla \cdot (C\sigma \nabla p) = \nabla L \cdot \nabla p + L \nabla^2 p, \quad (4)$$

where $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ represents the electrical field in the quasi-static limit of the Maxwell equations and \mathfrak{I} (in A m^{-3}) represents the volumetric density of current sources.

In the zone of saturation, we assume that the only body force is the gravitational field. In this situation, the driving force for ground water flow is the hydraulic head h related to the elevation head z and to the pressure head, $\psi \equiv p/\rho_f g$ (ρ_f is the bulk density of the pore water), by $\psi = h - z$ (e.g. Domenico & Schwartz 1997). The electro-osmotic contribution to ground water flow is orders of magnitude smaller than the pressure head contribution in most rocks in absence of external sources of electrical field (Revil 2002). Neglecting safely

this contribution, the fluid flow is governed by the classical diffusion equation (e.g. Domenico & Schwartz 1997, chapter 4),

$$\nabla^2 h - \frac{1}{\eta_H} \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{Q}{K}, \quad (5)$$

where Q (in $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) is the bulk source term (e.g., infiltration from the vadose zone), $\eta_H = K/S_S$ (in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) is the hydraulic diffusivity, $K = k\rho_f g/\eta_f$ is the hydraulic conductivity (in m s^{-1}), η_f (in Pa s) is the dynamic viscosity of the pore water, k is the permeability, g is the acceleration of the gravity and S_S is the specific storage (in m^{-1}) defined by $S_S = \rho_f g(\beta_p + \phi\beta_f)$ where β_p represents the pore compressibility, ϕ is the porosity and β_f is the compressibility of the pore water (Domenico & Schwartz 1997, chapter 4). Therefore, the volumetric density of current source is simply given by

$$\mathfrak{S} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_S, \quad (6)$$

$$\mathfrak{S} = \rho_f g(\nabla L \cdot \nabla h + L \nabla^2 h). \quad (7)$$

The volume density of current source can be also expressed in terms of an equivalent volume distribution of dipole moment, $\mathfrak{S} = -\nabla \cdot \mathbf{P}$ (in A m^{-3}), where \mathbf{P} is an equivalent polarization vector. The continuity equation becomes

$$\nabla \cdot (\sigma \mathbf{E}) = \begin{cases} -\nabla \cdot \mathbf{P}, & \mathbf{r} \in \Omega_i, \\ 0, & \mathbf{r} \in \Omega_e, \end{cases} \quad (8)$$

where Ω_i is the source region in which fluid flow takes place and bounded at its top by the water table (Ω_e corresponds to the vadose zone, Fig. 1). We assume a piecewise conductivity distribution in a half-space as shown in Fig. 1. With these assumptions, eq. (8) becomes

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r})/\sigma_i, & \mathbf{r} \in \Omega_i, \\ 0, & \mathbf{r} \in \Omega_e, \end{cases} \quad (9)$$

where, in this preliminary investigation, we did not account for any surface of electrical conductivity discontinuity in the region Ω_e external to the source region. The boundary condition at the ground surface is $\mathbf{n} \cdot \nabla \varphi = 0$. The boundary conditions at the piezometric surface $\partial\Omega$ are

$$(\mathbf{J}_e - \mathbf{J}_i) \cdot \mathbf{n}_S = \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}_S, \quad (10)$$

$$(\sigma_i \nabla \varphi_i - \sigma_e \nabla \varphi_e) \cdot \mathbf{n}_S = \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}_S, \quad (11)$$

where \mathbf{n}_S is the outward normal to the source body (Fig. 1). According to eq. (10), the piezometric surface is characterized by a jump in the normal component of the electrical current density. We can therefore associate a distribution of dipoles to this surface. The Green's function of the Poisson equation is the solution of

$$\nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (12)$$

where $\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ represents the 3-D Dirac distribution at source point $M(\mathbf{r}')$. The Green's function solution of eq. (12) for a homogeneous half-space (remember that the boundary condition at the ground surface is $\mathbf{n} \cdot \nabla \varphi = 0$, which requires image sources in the atmosphere) is given by

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \right), \quad (13)$$

where \mathbf{r}'' is the mirror image of the source point \mathbf{r}' . If the topography of the ground is relatively small, the previous Green's function reduces to

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{2\pi} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (14)$$

We look for a representation theorem connecting the measured electrical potential at the ground surface to the half-space Green function and electrical potential distribution at depth. To do so, one first notes that everywhere throughout $\Omega_i + \Omega_e$, the electrical potential is given by $\nabla \cdot [\sigma(\mathbf{r})\nabla\varphi] = (\nabla \cdot \mathbf{P})H(z-h)$ where $H(z-h)$ is the Heaviside (step) function with a step at the phreatic surface, $z-h$ represents the depth of the phreatic surface to the ground surface, and where $\sigma(\mathbf{r}) = \sigma_e + H(z-h)(\sigma_i - \sigma_e)$. Using the definition of the unit normal vector to the step surface, $\mathbf{n}\delta(z-h) = \nabla H(z-h)$, one then obtains through standard manipulations (e.g. Furness 1992, 1993; Sobolev 1989)

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sigma_e} \int_{\Omega_i} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla' \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') dV \\ &\quad - \frac{1}{\sigma_e} \int_{\partial\Omega} \mathbf{P}(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}_S G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dS \\ &\quad - \frac{\sigma_e - \sigma_i}{\sigma_e} \int_{\partial\Omega} \varphi(\mathbf{r}') \mathbf{n}_S \cdot \nabla' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dS \\ &\quad + \int_{z=0} \mathbf{n} \cdot [G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla' \varphi_e(\mathbf{r}') - \varphi_e(\mathbf{r}') \nabla G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] dS, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{\sigma_e} \int_{\Omega_i} \mathbf{P}(\mathbf{r}') \cdot \nabla' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dV \\ &\quad + \left(\frac{\sigma_i - \sigma_e}{\sigma_e} \right) \int_{\partial\Omega} \varphi(\mathbf{r}') \mathbf{n}_S(\mathbf{r}') \cdot \nabla' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dS. \end{aligned} \quad (16)$$

The boundary condition for the electrical potential at the ground surface and the construction of the Green's function ensure that the last term in eq. (15) at the Earth's surface vanishes. After some algebraic manipulations, eq. (16) yields

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}) &= -\frac{\sigma_i}{\sigma_e} \int_{\partial\Omega} \Delta\varphi(\mathbf{r}') \mathbf{n}_S(\mathbf{r}') \cdot \nabla' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dS \\ &\quad - \left(\frac{\sigma_i - \sigma_e}{\sigma_e} \right) \int_{\partial\Omega} \varphi_e(\mathbf{r}') \mathbf{n}_S(\mathbf{r}') \cdot \nabla' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dS, \end{aligned} \quad (17)$$

where the potential is defined to an additive constant of integration and where

$$\Delta\varphi(\mathbf{r}') \equiv \varphi_e(\mathbf{r}') - \varphi_i(\mathbf{r}') \quad (18)$$

is a drop in the electric potential through the interface $\partial\Omega$.

If we assume now that the resistivity of the vadose zone is much higher than the resistivity of the aquifer, so $\sigma_e \ll \sigma_i$, then the electrical potential experienced at the observation point $P(\mathbf{r})$ is

$$\varphi(\mathbf{r}) = C' \Theta \int_{\partial\Omega} h(\mathbf{r}') \mathbf{n}_S(\mathbf{r}') \cdot \nabla' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dS, \quad (19)$$

where we have used $-\Delta\varphi(\mathbf{r}') + \varphi_e(\mathbf{r}') = \varphi_i(\mathbf{r}') = C'h(\mathbf{r}')$ and

$$C' \equiv (\partial\varphi/\partial h)_{z=0} = C\rho_f g, \quad (20)$$

where C' (expressed in mV m^{-1}) measures the sensitivity between the electrical potential φ and the hydraulic head h . It is simply proportional to the electrokinetic coupling coefficient defined by eqs (1) and (2). The assumption that the electrical potential is proportional to the fluid pressure field below the water table requires an explanation. Indeed, this is the case only if these two potentials satisfy the same boundary conditions in the aquifer, which usually they do not. However, we assume here that this is a correct first-order approximation that will need to be further evaluated by numerical modelling. We name the parameter,

$$\Theta \equiv \sigma_i/\sigma_e, \quad (21)$$

the conductivity ratio. For a high conductivity ratio $\Theta \gg 1$ (that we name the HCR-limit below), it is clear from eq. (19) that Θ impacts strongly on the strength of the SP signals recorded at the ground surface. In this situation, high-resolution ERT is a necessary tool to determine the electrical conductivity contrast between the vadose zone and the aquifer and to determine Θ .

We assume now the case where the electrical conductivity is uniform [that we call the uniform conductivity (UC-) limit below]. In the limit $\sigma_e = \sigma_i$, the measured electrical potential at observation point $P(\mathbf{r})$ is given from eq. (17) by

$$\varphi(\mathbf{r}) = - \int_{\partial\Omega} \Delta\varphi(\mathbf{r}') \mathbf{n}_S(\mathbf{r}') \cdot \nabla' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dS, \quad (22)$$

$$\varphi(\mathbf{r}) = (C' - C'_S) \int_{\partial\Omega} h(\mathbf{r}') \mathbf{n}_S(\mathbf{r}') \cdot \nabla' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dS, \quad (23)$$

$$\Delta\varphi(\mathbf{r}) = C' \int_{\partial\Omega} h(\mathbf{r}') \mathbf{n}_S(\mathbf{r}') \cdot \nabla' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dS, \quad (24)$$

where $\Delta\varphi(\mathbf{r}') = (C' - C'_S)h(\mathbf{r}')$ (eq. 6 in Fournier 1989), C' is the electrokinetic coupling coefficient at saturation (in the aquifer), while C'_S is the electrokinetic coupling coefficient in the vadose zone. Recently, Revil & Cerepi (2004) showed that the streaming potential coupling coefficient is proportional to the water saturation. Consequently, in the case of capillary fringes, we cannot neglect C'_S by comparison with C' .

The UC-limit corresponds to the Fournier's model (Fournier 1989; Birch 1998; Revil *et al.* 2003). Using the 3-D Green's function and assuming that the slope of the ground surface is small, eqs (19) and (22) become

$$\varphi(\mathbf{r}) = C' \Theta \int_{\partial\Omega} h(\mathbf{r}') \mathbf{n}_S(\mathbf{r}') \cdot \nabla' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dS, \quad (25)$$

$$c' = C' \Theta - C'_S \quad (26)$$

for the HCR- and the UC-limits, respectively. We define therefore an apparent coupling coefficient c' ,

$$c' \equiv C' \left(\frac{2 - \Theta^2}{\Theta} \right). \quad (27)$$

The closed form solution for the electrical potential becomes

$$\varphi(\mathbf{r}) \approx \frac{c'}{2\pi} \int_{\partial\Omega} h(\mathbf{r}') \left(\frac{\mathbf{n}_S(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{x}}{x^3} \right) dS, \quad (28)$$

where $\mathbf{x} \equiv \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, $x \equiv |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. In the field, we can not measure an absolute value of the electrical potential and all the data will be referenced to an arbitrary reference, e.g. an electrode located at the sea level where $h = 0$.

As long as the fluctuations of the hydraulic head are larger than the variations of the depth of the water table (small topography), we can take a linear approximation of eq. (28). This yields a first-order linear relationship between the piezometric level and the electrical potential measured at the ground surface,

$$h(x, y) \approx \varphi(P)/c'. \quad (29)$$

This linear approximation will be used later to initiate the optimization algorithm for the complete integral equation.

2.2 Contribution associated with the vadose zone

In a general case, the SP signal recorded at the ground surface will be the sum of a component associated with the downflow of water

through the vadose zone plus the component associated with ground water flow in the free aquifer (and eventually a contribution associated with recharge/discharge areas of confined aquifers). Aubert and co-workers (e.g. Aubert *et al.* 1993; Zhang & Aubert 2003, and references therein) have proposed the idea that SP signals found their origin in the vadose zone. They developed a conceptual model in which the vadose zone appears uniformly polarized.

However, in most cases, we expect that the vertical drainage in the vadose zone would not produce strong SP variations at the ground surface except just transiently after a strong rain and in the case of strong infiltration capacity of the topsoil. Indeed, for poorly mineralized waters, there is a strong reduction of the absolute strength of the electrokinetic coupling coefficient with the decrease of the water saturation as shown recently by a set of experiments performed on an unconsolidated sand by Guichet *et al.* (2003) and with some consolidated rocks by Revil & Cerepi (2004). The latest work is based on the model of Revil & Leroy (2004) in which the macroscopic equations were obtained at the macroscopic scale by volume averaging the local (phase-scale) equations.

3 INVERSE METHOD

In this section, we investigate the properties of the integral equation determined in Section 2 and we develop an inversion scheme to reconstruct the shape of the water table. Eq. (28) is written as

$$\varphi(P) = \int_{\partial\Omega} s(M) \psi(P, M) dS, \quad (30)$$

$$s(M) \equiv c' h(M), \quad (31)$$

$$\psi(P, M) \equiv \mathbf{n}_S \cdot \mathbf{G}(P, M) = \frac{1}{2\pi} \frac{\mathbf{n}_S \cdot \mathbf{x}}{x^3}, \quad (32)$$

where $\mathbf{G}(P, M)$ and $\psi(P, M)$ are the Green's functions for the SP electrokinetic problem and $s(M)$ is the density of SP sources at point M . Eq. (28) is known as a Fredholm equation of the first kind where $\varphi(P)$ is a linear function of $s(M)$. For all $P \neq M$, $\psi(P, M)$ is a smoothly varying function that makes $\varphi(P)$ always smoother than $s(M)$ or $h(M)$, where P is taken at the ground surface and M underlines the position of the water table.

Calculation of $s(M)$ and therefore computation of $h(M)$ if c' is known or guessed, corresponds to the inverse problem. In terms of the inverse problem, as discussed by Blakely (1996), potential field inversion is by nature unstable. In the present case, this means that small errors in $\varphi(P)$ would cause large and unrealistic variations in the geometry of the phreatic surface $h(M)$. In addition, it is well known that the inverse problem associated with the Fredholm equation of the first kind has no unique inverse solution. However non-uniqueness can be reduced, if not removed, if for example the solution is known at some locations (e.g. at least in one borehole), which will be the case in Section 5.

We propose here to recover the depth of the water table by minimizing the following rms cost or objective function E ,

$$\text{Min} E^2 \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\varphi(P_i) - \varphi(P_i)')^2, \quad (33)$$

subject to the constraint $0 \leq h(x) < z(x)$, $\varphi(P_i)$ are the measured electrical potentials and $\varphi(P_i)'$ are the potentials determined from

the 2-D integral equation

$$\varphi(P) = \frac{c'}{2\pi} \int_{\partial\Omega} h \frac{\mathbf{x} \cdot \mathbf{n}_S}{x^2} d\xi. \quad (34)$$

In this equation, ξ represents the curvilinear coordinate along the phreatic surface defined in Fig. 1. We have assumed that variation in direction y can be neglected for the field case investigated below. Eq. (34) is a 2-D version of eq. (28). Eq. (33) represents the quadratic difference between the measured electrical potentials at stations P_i ($1 \leq i \leq N$) and that determined from the model, where N represents the number of measurements performed at the ground surface. The residual field $e_i = \varphi(P_i) - \varphi(P_i)'$ yields a spatial view of the quality of the model. An overall error evaluation (dimensionless) is provided by the goodness-of-fit parameter,

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N |\varphi(P_i)|}{\sum_{i=1}^N |e_i|}. \quad (35)$$

To find the minimum of E , we have the choice among many types of algorithms. We used here the optimization algorithm SIMP of Caceci & Cacheris (1984). This algorithm is based on the Simplex method and on the least-square criterion. The *a priori* solution needed by the algorithm is determined from the SP data using the first-order linear approximation given by eq. (29) of the integral equation relating the SP to the piezometric head ($h_0 = 0$ if the reference potential is taken at sea level) and an *a priori* value for c' . Synthetic tests show an excellent convergence of the model for different *a priori* models, which implies a well-posed problem and robustness of the method applied to the present problem.

Table 1. Electrokinetic coupling coefficient of basalt samples with NaCl solutions. Measurements were made at $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

σ_f (in S m^{-1})	C' (in mV m^{-1})		
	100–200 μm	200–400 μm	400–630 μm
0.001	–189	–203	–168
0.004	–106	–99	–85.3
0.010	–25.5	–22.6	–20.6
0.050	–2.05	–1.98	–1.95

4 THE COUPLING COEFFICIENT

Before testing the previous method, we determined some possible values for the electrokinetic coupling coefficient. This coupling coefficient is nothing other than a measure of the sensitivity between the electrical potential difference produced in response to a pore fluid pressure gradient, in drained conditions, the rock system being electrically open. Therefore, we performed a set of laboratory experiments to determine the order of magnitude of the streaming potential coupling coefficient C for samples taken from the field site on Réunion island, investigated below in Section 5.

The samples were poorly altered basalts. The samples were crushed, washed to remove the organic matter and sieved. Three ranges of grain size were kept for the measurements, 100–200, 200–400 and 400–600 μm . The samples were saturated with NaCl electrolyte at different ionic strengths. Measurements were performed with the ZetaCadTM apparatus (Fig. 3a). The results are shown in Fig. 3 and in Table 1. The results indicate that the coupling coefficient depends strongly on the electrical conductivity of the pore water saturating its connected porosity as expected from the theory

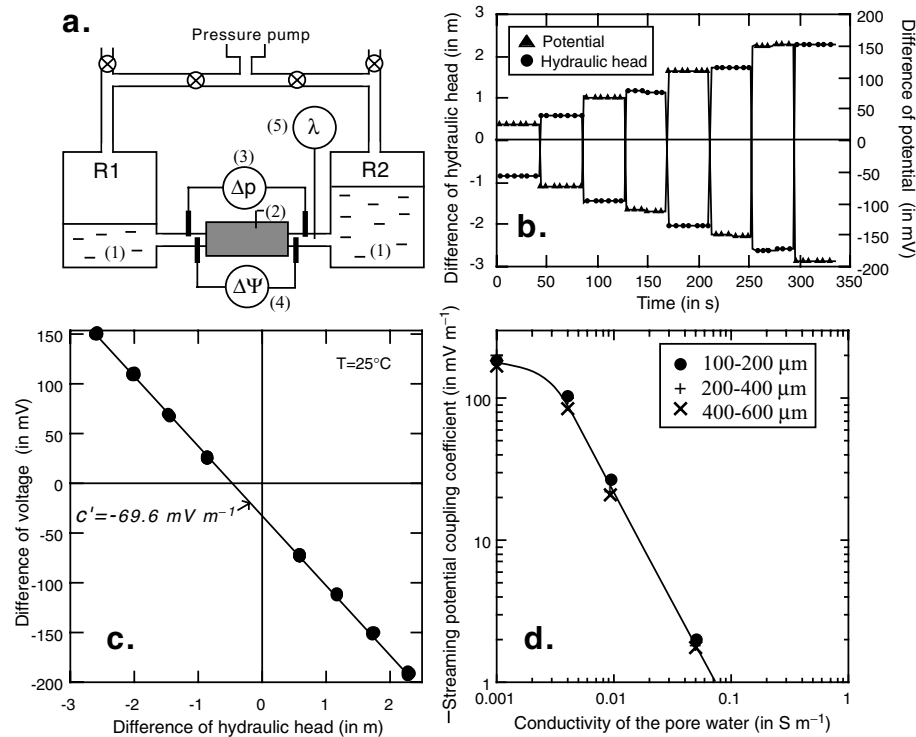


Figure 3. Laboratory measurements of C' . (a) Sketch of the experimental setup (ZetaCadTM). (1) Pore fluid reservoirs R1 and R2; (2) sample tube; (3) pressure sensors, (4) voltage non-polarizable electrodes connected to an impedance meter, (5) measurements of the electrical conductivity of the electrolyte. The pressure is controlled with nitrogen gas, which has no effect on the pH and salinity of the electrolyte. The equipment is controlled by a desktop computer. (b, c) Typical run for which the electrical potential measured at the end faces of the core is reported as a function of the hydraulic head. Error bars are less than the size of the circles. (d) The electrokinetic coupling coefficient C' is plotted versus the electrical conductivity of the water.

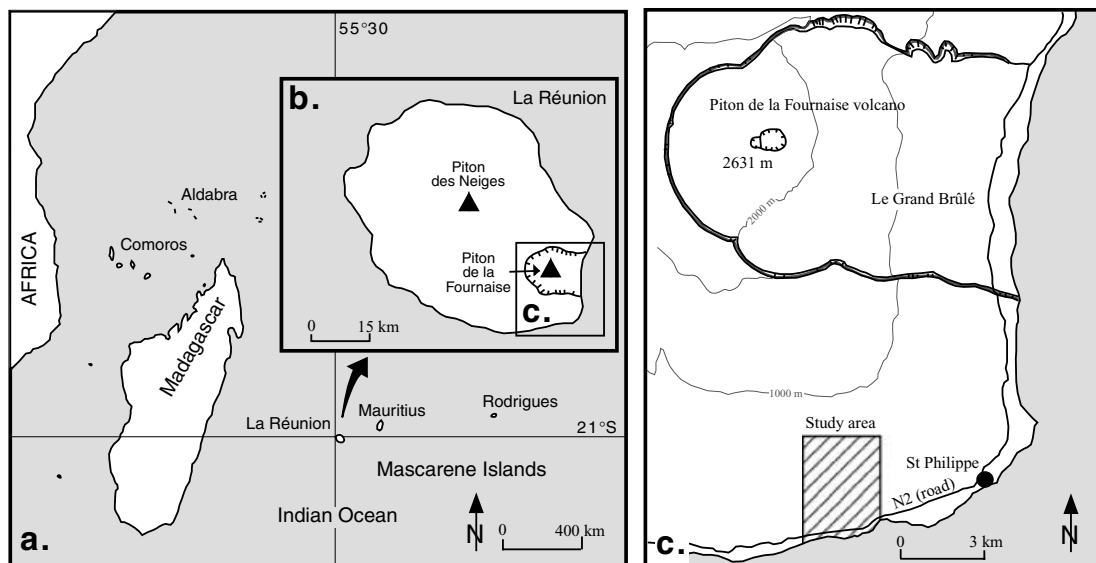


Figure 4. Location of the Réunion island in the Mascarene archipelago (Indian ocean). (b) Location of the Piton de la Fournaise volcano. (c) Location of the study area (Mare Longue natural reserve), on the south flank of the Piton de la Fournaise volcano.

(Revil 2002; Revil *et al.* 2003). It varies typically between -80 to -1 mV m^{-1} depending on the salinity of the pore water.

In the next field case, the electrical conductivity of the ground water on the flanks of the Piton de la Fournaise volcano was found in the range $(3-12) \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ with an average value of $8 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ (Hoareau 2001). Therefore, according to Fig. 3, C' is in the range -15 to -68 mV m^{-1} with an average value equal to -24 mV m^{-1} . Taking eq. (27) with $\Theta = 1$ and $C'_S = -17 \text{ mV m}^{-1}$ (70 per cent of water saturation just above the water table) yields a value of c' equal to -7 mV m^{-1} , that we will use as an *a priori* value in Section 5.

5 CASE STUDY

The Réunion island is the largest volcanic island of the Mascarene archipelago. It is located 800 km east of Madagascar (Fig. 4). The site is located on the natural reserve of Mare Longue located on the southern flank of the active Piton de la Fournaise volcano (the position of study area is $21^\circ 20' \text{S}$ latitude and $55^\circ 45' \text{E}$ longitude, see Figs 4 and 5). The mean annual rainfall at Mare Longue is $\sim 4 \text{ m}$ per year. The test field stretches from sea level to $\sim 550 \text{ m}$ above sea level and corresponds to a primary forest corridor flanked by several sugarcane fields. This primary forest develops on a pahoehoe-type (relatively unaltered) basaltic lava flow whose age is $\sim 400-600 \text{ yr}$ (Bachelery 1999). The upper volcanic section is built by a pile of long and narrow basaltic lava flows as shown below on the electrical resistivity sections. These lava flows are relatively permeable (Coudray *et al.* 1990).

The SP map (see Figs 5 to 7) is performed with two non-polarizable Petiau Pb/PbCl₂ electrodes, comprising a rod of lead immersed in kaolinite saturated by KCl/PbCl₂ electrolyte. We used a high impedance millivoltmeter ($\sim 10^8 \Omega$ internal impedance) to carry out the measurements in the field. Before and after each series of measurements, the electrodes were put face to face and then side by side in the same hole to check if the difference in potential was stable and $< 2 \text{ mV}$ (otherwise the static difference between the electrodes was removed from the measurements). The measurements were made using one of the two electrodes as a fixed reference

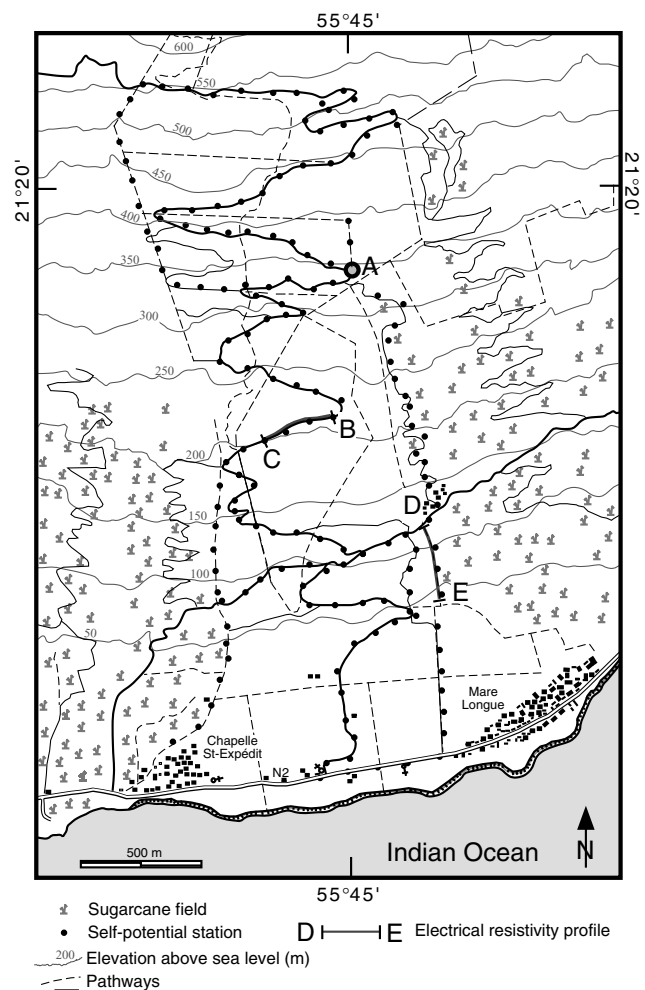


Figure 5. Location of the study area including the position of the self-potential (SP) stations (A is the base station for the whole map) and the position of the two electrical resistivity profiles (BC and DE).

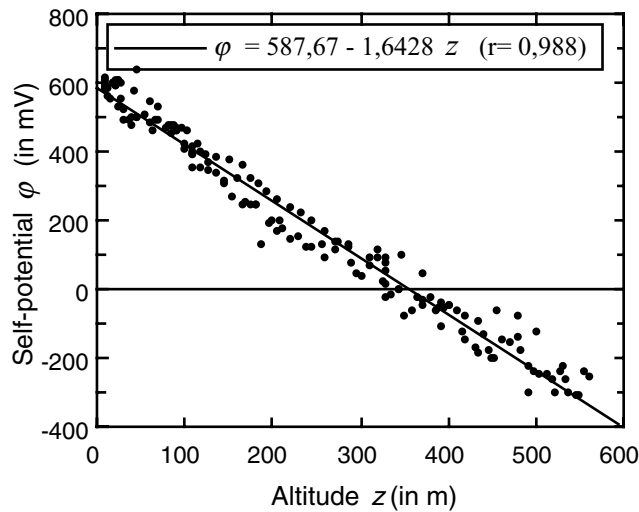


Figure 6. Self-potential (SP; in mV) versus altitude (in m) for the covered area. The linear trend is used to determine the electrical potential difference between the base station A of Fig. 2 and sea level (this electrical potential is equal to ~ 588 mV).

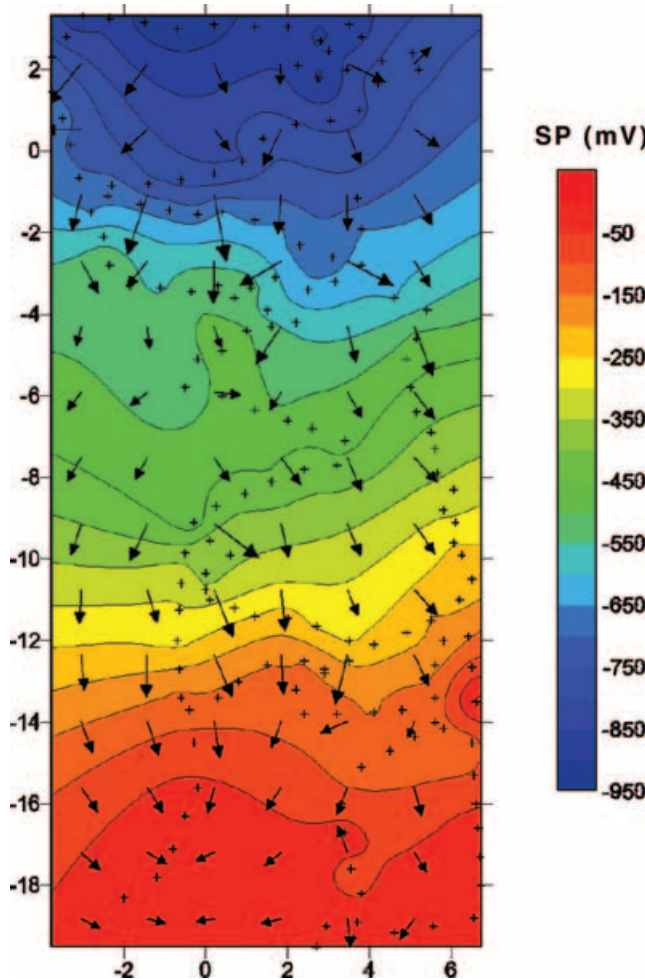


Figure 7. Self-potential (SP) map (in mV) for the covered area. The reference is taken at sea level. Note the existence of preferential fluid flow pathways indicated by valley-like depressions in the SP equipotentials. The crosses represent the position of the SP stations. The arrows represent the opposite of the SP gradient.

station. The second electrode was used to measure the electrical potential at the ground surface along the profile. At each measurement station, a small hole (a few centimetres deep) was dug when this was possible. Otherwise the measurements were made directly on the surface of the basalt. Contacts with the roots of plants were avoided because they can be the source of spurious bioelectric potentials amounting to tens of millivolts in some circumstances. Repeated measurements at each station showed that the standard deviation was sometimes ~ 10 – 15 mV but usually ~ 5 mV.

In the present case study, the moisture in the soil was always high enough to make the impedance of the contact between the measuring electrode and the soil or the basalt surface low enough to obtain good measurements. A long cable (700 m) was used to connect the two electrodes. Except for the two profiles shown Figs 8 and 9 (electrode spacing 5 m), the distance between two successive measurements was 100 m. The advantage of this procedure was to avoid cumulative errors by changing the reference too often along the same profile. Every 700 m, a new reference station was settled. All the SP data were referenced to a unique remote base station (point A on Fig. 5) or to sea level; the methodology was similar to that used by Finizola *et al.* (2002).

The present survey comprises 164 measurements. The quality of the measurements can be checked using the fact that the sum of the potential drops should go to zero along a closed loop outside the source region (Kirchoff's law),

$$\oint_C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = 0, \quad (36)$$

where C is a closed contour at the ground surface. This was nearly the case here for the five loops used in the present study. When present, the small residual voltage differences ($< \text{few tens of mV}$) were redistributed over the base stations of the loops to close the loops. This corresponds approximately to a residual error of 5 mV per base station (similar to the standard deviation reported above at the measurement station). Then the electrical potential at each station was corrected for these closure errors. This type of procedure should be applied especially in the case of surveys covering large areas, otherwise closure errors can be especially acute. There are many examples of published SP maps showing significant closure errors (several hundred millivolts) between unclosed profiles and resulting from inappropriate use of the leap-frog method.

In addition to the SP survey, we carried out two DC-electrical resistivity tomographies associated with additional high-resolution SP measurements along these profiles (Figs 8 and 9). We used the ABEM Terrameter (SAS-4000, ABEM-France, Rennes), the Wenner- α protocol and a set of 64 standard stainless electrodes. The data were inverted with RES2DINV (Loke & Barker 1996). The electrode spacing in the field was 5 m along the curvilinear coordinate for the two straight profiles. The presence of an aquifer was characterized by low values of the electrical resistivity. Profile DE indicates the depth of the aquifer (characterized by a well-marked boundary for the electrical resistivity around $500 \pm 100 \Omega\text{m}$) is $\sim 50 \pm 10$ m below the ground surface at an altitude of 100 m (the electrical resistivity of the ground water is discussed below; Fig. 8). This electrical resistivity range for the aquifer is also in agreement with audiomagnetotelluric (AMT) investigations performed by Boubekraoui *et al.* (1998) who found a conductive layer (200–500 Ωm) overlaid by a resistive body with a resistivity in the range 1.5–3.0 $\text{k}\Omega\text{m}$. In the case of profile BC, we only know that the water table is at least at a depth of 50 m below the ground surface. Note the piles of long and narrow basaltic lava flow tubes, which are very well observed on the ERT (Figs 8 and 9).

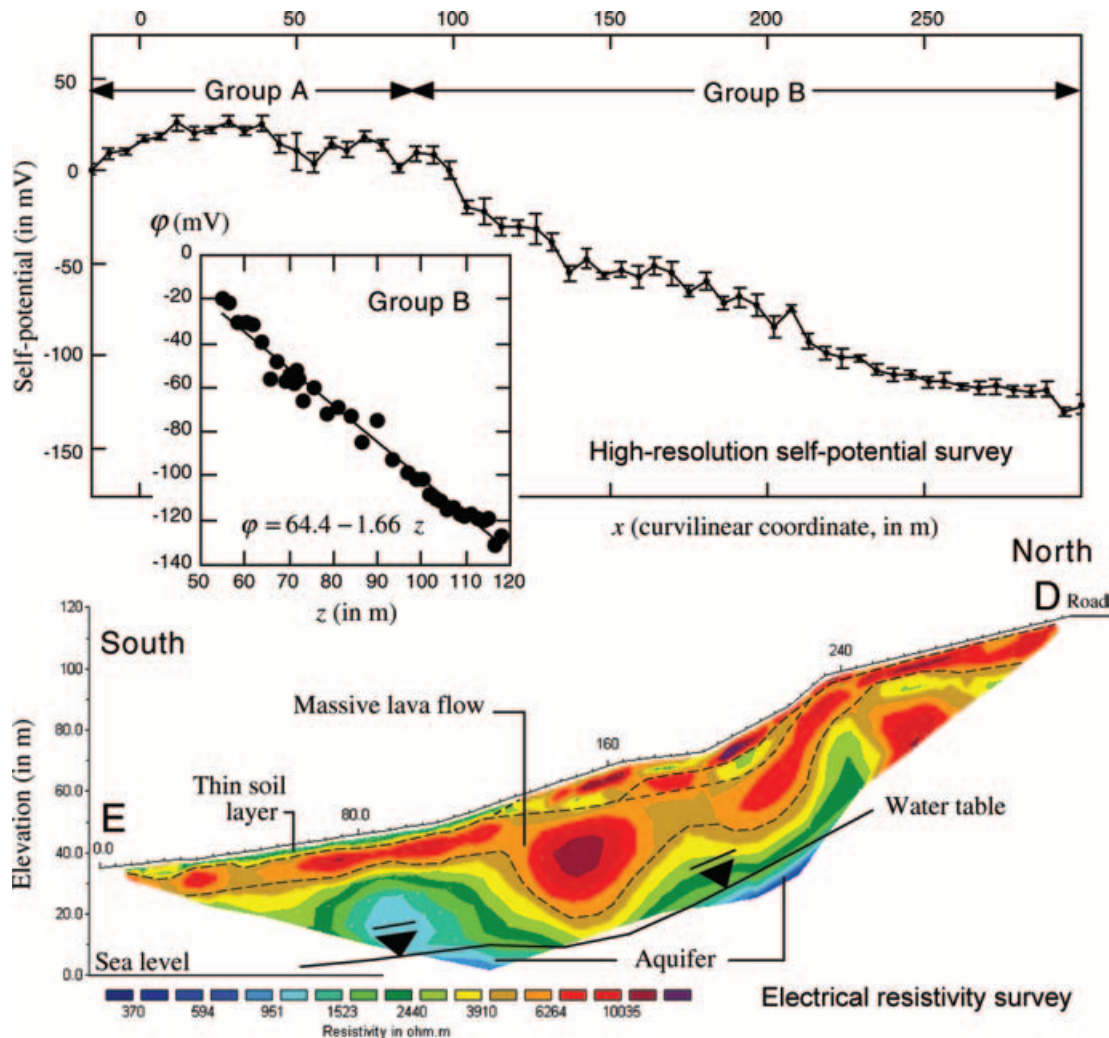


Figure 8. Electrical resistivity and high-resolution self-potential (SP) survey (profile DE). Note that the dependence of the SP signal with the altitude along this profile (-1.66 mV m^{-1}) is nearly the same coefficient for the entire area (see Fig. 3). Groups A and B correspond to different SP/depth relationships. The error bars reported for the SP measurements represent the standard deviations from a set of five measurements at each station and made on a square of 1 m^2 .

Application of the Simplex algorithm to the SP data is shown in Fig. 10. We have selected an *a priori* value for c' equal to -7 mV m^{-1} (see Section 4). The best estimated value (leading to the smallest residual) is $c' = -5.1 \text{ mV m}^{-1}$. This value is very close to the optimized value of -4.7 mV m^{-1} determined on the slope of the Kilauea volcano in Hawaii (another shield volcano) from the original data of Jackson & Kauahikaua (1987).

The optimized water table (no free parameters) is in agreement with the position of the water table determined from the ERT shown in Fig. 8 (profile BC). It is especially in agreement with the position of the water table determined from EM surveys (AMT and very low frequency, VLF, methods) performed in the Baril area in the vicinity of the Marelongue area (see Boubekraoui *et al.* 1998 and Boubekraoui & Aubert 1999, especially their figs 9 to 12 where the altitudes should be divided by a factor 2 as a result of a mistake made by the authors). The slope of the water table in the vicinity of the coast is very small (<1 per cent) in agreement with numerical modelling calculations made by Violette *et al.* (1997) for the Piton de la Fournaise volcano. At an altitude of 400 m, it is also in agreement with the piezometric level obtained in a borehole located a few

kilometres away, in the Baril area further west from the prospected area.

6 CONCLUDING STATEMENTS

In volcanic areas, the SP method is an economical and fast reconnaissance tool to determine the shape and depth of the water table. This method has been clearly underused as a result of (i) problems with reproducibility associated with the use of poorly designed electrodes (improved field techniques and a new generation of non-polarizable electrodes have virtually eliminated these problems) and (ii) the lack of a model linking the shape of the phreatic surface to the recorded SP anomalies. The present field survey, performed on the flanks of a shield volcano, shows a standard deviation of 5 mV, which is extremely small when compared to the overall amplitude of the signal ($\sim 900 \text{ mV}$). This implies a very good signal-to-noise ratio for the collected data set. In addition, the use of the multiple closed-loops method during the acquisition allows checking of the quality of the data and can be used to reduce the propagation and amplification of errors when using the leap-frog technique for the SP measurements.

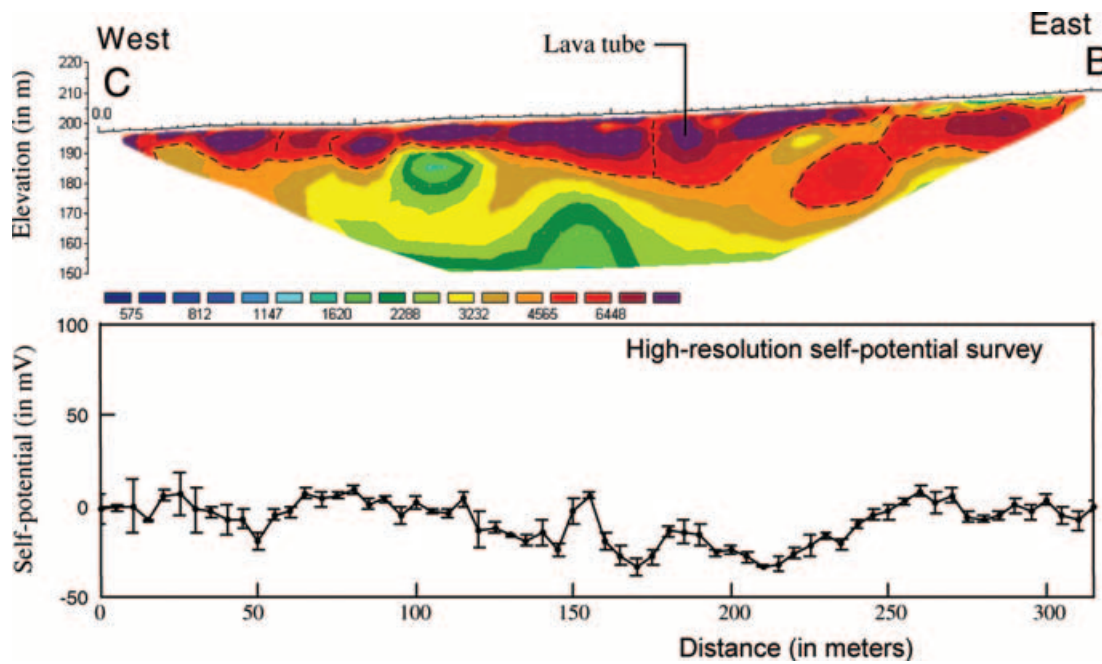


Figure 9. Electrical resistivity and high-resolution self-potential (SP) survey (profile CB) along a profile perpendicular to the slope along an equipotential.

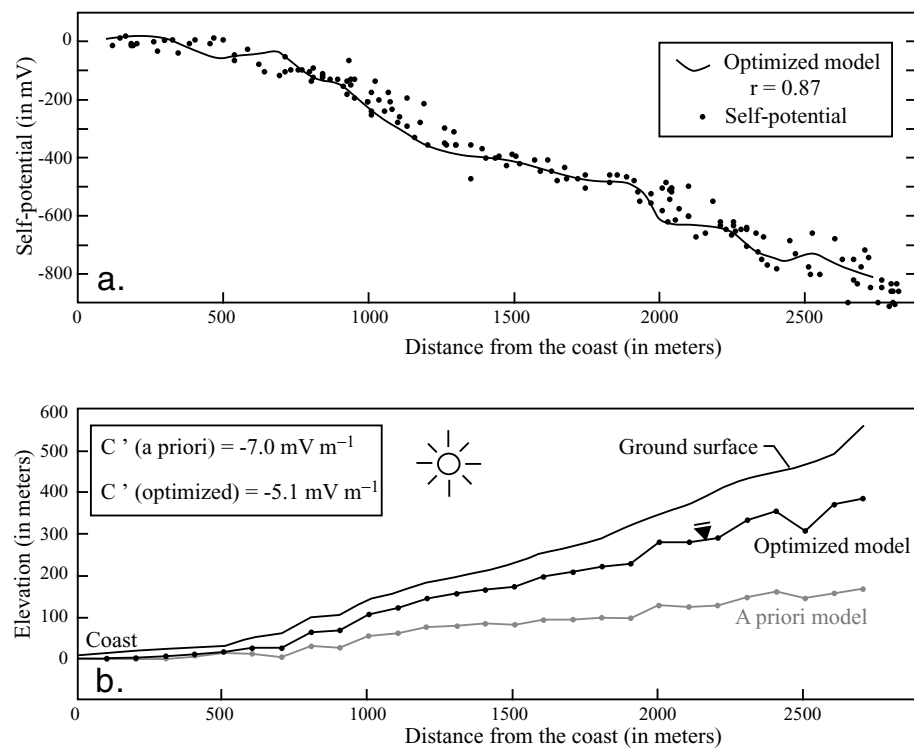


Figure 10. Inversion of the self-potential (SP) data in terms of water table elevation (92 000 iterations). (a) SP data and optimized fit. (b) Position of the water table and ground elevation. Note that at an altitude of 100 m, the water table is roughly at a depth of 40 m, which is consistent with the results displayed on Fig. 8.

In this paper, we have shown that each element of the water table can be seen as a small dipole radiating an electrical field with strength proportional to its elevation. It seems that the water table contribution represents the dominant mechanism producing SP signals on the flanks of volcanic areas. Inversion algo-

rithms developed for potential field problems can be used to reconstruct the shape of the water table from SP data. The next steps will be to extend our inversion algorithm in 3-D and to include the electrical resistivity distribution in the inversion of the SP sources.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank E. Nicolini and E. Delcher for their indications relative to the site of Mare Longue and D. Hermitte for his help in the field. We thank A. Finizola, M. Aubert and V. Lapenna for fruitful discussions about geoelectric investigations in volcanic areas. This work was supported by the French National Programs PNSE, ACI Jeune granted to AR and ACI 'Eau et Environnement' granted to AR and D. Gibert. We thank B. Dupré and B. Hamelin for their support. The PhD grant of Véronique Naudet is supported by ADEME (P. Bégassat) in France. We also thank Nicolas Florsch and Konstantin Titov for their help and the two referees for their constructive comments.

REFERENCES

- Aubert, M. & Yéné Atangana, Q., 1996. Self-potential method in hydrogeological exploration of volcanic areas, *Ground Water*, **34**, 1010–1016.
- Aubert, M., Antraygues, P. & Soler, E., 1993. Interprétation des mesures de polarisation spontanée (PS) en hydrogéologie des terrains volcaniques. Hypothèses sur l'existence d'écoulements préférentiels sur le flanc Sud du Piton de la Fournaise (Ile de la Réunion), *Bull. Soc. Géol. France*, **164**, 17–25 (in French).
- Bachèlery, P., 1999. Le fonctionnement des volcans boucliers. Exemple des volcans de la Réunion et de la Grande Comore, *Thèse d'Habilitation à Diriger des Recherches*, Université de Saint Denis de la Réunion, France (in French).
- Birch, F.S., 1998. Imaging the water table by filtering self-potential profiles, *Ground Water*, **36**, 779–782.
- Blakely, R.J., 1996. *Potential theory in gravity and magnetic applications*, Cambridge University Press, Cambridge, p. 441.
- Boubekraoui, S. & Aubert, M., 1999. Self-potential method applied to the geological and hydrogeological investigation of shallow structures at Grand-Brûlé (Réunion Island, Indian Ocean), *Hydrogéologie*, **1**, 43–51 (in French).
- Boubekraoui, S., Courteaud, M., Aubert, M., Albouy, Y. & Coudray, J., 1998. New insights into the hydrogeology of a basaltic shield volcano from a comparison between self-potential and electromagnetic data: Piton de la Fournaise, Indian Ocean, *J. appl. Geophys.*, **40**, 165–177.
- Caceci, M.S. & Cacheris, W.P., 1984. Fitting curves to data, the Simplex algorithm is the answer, *Byte*, **9**, 340–362.
- Coudray, J., Mairine, P., Nicolini, E. & Clerc, J.M., 1990. Approche hydrogéologique, in *Le Volcanisme de l'île de la Réunion, Monographie*, Vol. 379, pp. 307–355, ed. Lénat, J.F., Centre de Recherche Volcanologique de Clermont-Ferrand, France (in French).
- Domenico, P.A. & Schwartz, F.W., 1997. *Physical and Chemical Hydrogeology*, 2nd edn, John Wiley and Sons, New York.
- Finizola, A., Sortino, S., Lénat, J.-F. & Valenza, M., 2002. Fluid circulation at Stromboli volcano (Aeolian Islands, Italy) from self-potential and CO₂ surveys, *J. Volc. Geotherm. Res.*, **116**, 1–18.
- Fournier, C., 1989. Spontaneous potentials and resistivity surveys applied to hydrogeology in a volcanic area: case history of the Chaîne des Puys (Puy-de-Dôme, France), *Geophys. Prospect.*, **37**, 647–668.
- Furness, P., 1992. Modelling spontaneous mineralization potentials with a new integral equation, *J. appl. Geophys.*, **29**, 143–155.
- Furness, P., 1993. A reconciliation of mathematical models for spontaneous mineralization potentials, *Geophys. Prospect.*, **41**, 779–790.
- Guichet, X., Jouniaux, L. & Pozzi, J.-P., 2003. Streaming potential of a sand column in partial saturation conditions, *J. geophys. Res.*, **108**, 10.1029/2001JB001517.
- Hoareau, J.L., 2001. Etude de la minéralisation des eaux naturelles au contact de la série magmatique différenciée de la Réunion. Approches expérimentale et numérique, *PhD thesis*, Université de la Réunion, France, p. 218 (in French).
- Jackson, D.B. & Kauahikaua, J., 1987. Regional self-potential anomalies at Kilauea Volcano, *USGS Professional Paper*, **1350**, 947–959.
- Jouniaux, L., Bernard, M.-L., Zamora, M. & Pozzi, J.-P., 2000. Streaming potential in volcanic rocks from Mount Pelée, *J. geophys. Res.*, **105**, 8391–8401.
- Loke, M.H. & Barker, R.D., 1996. Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by a quasi-Newton method, *Geophys. Prospect.*, **44**, 131–152.
- Naudet, V., Revil, A., Bottero, J.-Y., & Bégassat, P., 2003. Relationship between self-potential (SP) signals and redox conditions in contaminated groundwater, *Geophys. Res. Lett.*, **30**(21), 2091, doi: 10.1029/2003GL018096.
- Revil, A., 2002. The hydroelectric problem of porous rocks: thermodynamic approach and introduction of a percolation threshold, *Geophys. J. Int.*, **151**, 944–949.
- Revil, A. & Cerepi, A., 2004. Streaming potentials in two-phase flow condition, *Geophys. Res. Lett.*, **31**(11), L11605, doi: 10.1029/2004GL020140.
- Revil, A. & Leroy, P., 2004. Governing equations for ionic transport in porous shales, *J. geophys. Res.*, **109**, B03208, doi: 10.1029/2003JB002755.
- Revil, A., Hermitte, D., Voltz, M., Moussa, R., Lacas, J.-G., Bourrié, G. & Trolard, F., 2002. Self-potential signals associated with variations of the hydraulic head during an infiltration experiment, *Geophys. Res. Lett.*, **29**(7), 1106, doi: 10.1029/2001GL014294.
- Revil, A., Saracco, G. & Labazuy, P., 2003. The volcano-electric effect, *J. geophys. Res.*, **108**(B5), 2251, doi: 10.1029/2002JB001835.
- Revil, A., Finizola, A., Sortino, F. & Ripepe, M., 2004. Geophysical investigations at Stromboli volcano, Italy. Implications for ground water flow, *Geophys. J. Int.*, **157**, 426–440.
- Sailhac, P. & Marquis, G., 2001. Analytic potentials for the forward and inverse modeling of SP anomalies caused by subsurface fluid flow, *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 1851–1854.
- Sobolev, S.L., 1989. *Partial Differential Equations of Mathematical Physics*, Dover, New York, p. 427.
- Titov, K., Loukhmanov, V. & Potapov, A., 2000. Monitoring of water seepage from a reservoir using resistivity and self-polarization methods: case history of the Pétrogph fountain water supply system, *First Break*, **18**, 431–435.
- Trique, M., Perrier, F., Froidefond, T., Avouac, J.P. & Hautot, S., 2002. Fluid flow near reservoir lakes inferred from the spatial and temporal analysis of the electric potential, *J. geophys. Res.*, **107**, 10.1029/2001JB000482.
- Violette, S., Ledoux, E., Goblet, P. & Carbonnel, J.-P., 1997. Hydrologic and thermal modeling of an active volcano: the Piton de la Fournaise, Réunion, *J. Hydrology*, **191**, 37–63.
- Zablocki, C.J., 1978. Streaming potentials resulting from the descent of meteoric water. A possible source mechanism for Kilauean self-potential anomalies, *Geotherm. Res. Council, Trans.*, **2**(2), 747–748.
- Zhang, G.-B. & Aubert, M., 2003. Quantitative interpretation of self-potential anomalies in hydrogeological exploration of volcanic areas: a new approach, *Near Surface Geophysics*, **1**, 69–75.

Chapitre 3

L'inversion des sources électrocinétiques

3.1 Introduction

Le problème inverse consiste à déterminer la distribution des sources de courant en profondeur à partir des mesures PS effectuées à la surface du sol.

Dans le cas du couplage hydro-électrique, où la théorie est relativement bien établie (cf. chapitre 1.4), il est possible d'inverser le signal PS pour caractériser les écoulements d'eau souterraine. Ainsi, la géométrie des circulations hydriques peut être déduite par simple mesure passive du potentiel spontané, alors qu'elle est classiquement déterminée à partir de mesures piézométriques.

Différentes méthodes d'inversion des signaux PS sont proposées dans la littérature. Les plus connues sont : (1) la méthode empirique d'Aubert & Atangana (1996), (2) la méthode de Fournier (1989) et Birch (1998), (3) la méthode de Patella (1997a) et (1997b), (4) la tomographie dipolaire de Revil et al. (2001), (5) la méthode par ondelettes utilisée par Salliac & Marquis (2001) et par Gibert & Pessel (2001), (6) les méthodes électrographiques établies par Revil et al. (2003), et (7) le modèle couplé hydro-électrique développé par Darnet et al. (2003) et Rizzo et al. (2004).

Dans ce chapitre, nous présenterons les méthodes qui permettent de retrouver la position de la source électrique à l'origine de l'anomalie de PS (méthodes (3) et (4)). Puis, nous détaillerons les méthodes qui permettent de reconstruire la géométrie de l'écoulement (méthodes (1), (2) et (7)), ainsi que les méthodes électrographiques que nous avons développées au début de cette thèse (6).

Nous avons implémenté sous Matlab® les méthodes d'Aubert & Atangana (1996), de Birch (1998) et de Patella (1997a) car elles nous ont servi de piliers pour développer les méthodes électrographiques. Nous montrerons également les résultats obtenus sur l'application de ces méthodes aux mesures de potentiel spontané effectuées par Bogoslovsky & Ogilvy (1973), dans le cas d'un essai de pompage en régime permanent. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans *Water Resources Research*¹ présenté en fin de ce chapitre et dans *Geophysical Journal International*² présenté en fin du chapitre 2.

3.2 Localiser la source du potentiel spontané

3.2.1 La méthode de Patella

Patella (1997a) propose une approche tomographique rapide et simple pour localiser les sources ponctuelles de potentiel spontané dans le sous-sol. Il montre que le potentiel électrique mesuré en un point $P(x)$ à la surface du sol peut s'écrire comme la somme de contributions élémentaires de monopôles, distribués en profondeur. La forme discrétisée du potentiel électrique s'écrit alors :

$$\varphi(P) = \sum_{q=1}^Q \frac{\Gamma_q}{r_q}, \quad (3.1)$$

où φ est le potentiel électrique (V), Q est le nombre d'éléments de surface qui discrétisent l'espace Ω , Γ_q est l'intensité de la q^{ieme} accumulation de charge sur l'interface et r_q est la distance entre le point d'observation P et la charge $q(x_q, z_q)$. Les sources, qui sont supposées être des sources ponctuelles, peuvent être des sources primaires ou des sources secondaires (cf. chapitre 2.3.5).

En se basant sur cette équation, Patella (1997a) propose de localiser ces sources ponctuelles en terme de probabilité de présence. La méthode qu'il propose n'est pas un schéma

¹Revil A., V. Naudet, J. Nouzaret and M. Pessel, 2003, Principles of electrography applied to self-potential electrokinetic sources and hydrogeological applications, *Water Resources Research*, 39, 5, 114, doi :10.1029/2001WR000916.

²Revil A., V. Naudet and J.-D. Meunier, 2004, The hydroelectric problem of porous rocks : Inversion of the position of the water table from self-potential data, *Geophysical Journal International*, 159(2), 435-444

d'inversion, mais plutôt un traitement du signal PS permettant de définir une probabilité de présence de la source dans tout le volume étudié.

Patella (1997a) calcule le produit de convolution entre une fonction scanante (i.e. champ électrique associé à une charge ponctuelle) et le champ électrique mesuré en surface. Il définit ainsi une fonction de probabilité $\eta(x_q, z_q)$ appelée la COP (Charge Occurrence Probability) telle que :

$$\eta(x_q, z_q) = C \int_{-\infty}^{+\infty} E_x(x) I_x(x - x_q, z_q) dx, \quad (3.2)$$

où $E_x = -\partial\varphi/\partial x$ est le champ électrique horizontal mesuré en surface et I_x est la fonction scanante définie telle que :

$$I_x(x - x_q, h_q) = \frac{(x - x_q)}{[(x - x_q)^2 + z_q^2]} dx. \quad (3.3)$$

Le coefficient C est un terme de normalisation qui dépend de l'énergie du signal³ :

$$C = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} E_x^2(x) dx \int_{-\infty}^{+\infty} I_x^2(x - x_q, h_q) dx \right]^{-1/2}. \quad (3.4)$$

Cette normalisation est nécessaire car elle permet de comparer les différentes valeurs d'inter-corrélation associées à des sources d'intensités différentes et localisées à des profondeurs différentes. La fonction COP est ainsi définie telle que :

$$-1 \leq \eta(x_q, z_q) \leq +1 \quad (3.5)$$

Les zones où la COP tend vers +1 correspondent à des zones d'accumulation de charges positives, et -1 à des charges négatives. Le principe de cette méthode consiste donc à discrétiser la zone étudiée et à calculer en chaque noeud de la grille les coefficients d'inter-corrélation (figure 3.1). Les valeurs de la COP ainsi calculées sont représentées sous forme de contours montrant les zones de plus forte probabilité de présence. Patella (1997a) a étendu son approche au cas 3D en incluant les effets topographiques (Patella (1997b)).

Nous avons implémenté ces algorithmes sous Matlab[®] afin de les tester sur des exemples synthétiques. La figure 3.1 montre la tomographie d'une anomalie de potentiel spontané induite par une source ponctuelle positive, d'intensité 1 V/m et localisée à $x_q = 40$ m et $z_q = -10$ m (point blanc).

Hämmann et al. (1997) ont testé cette méthode sur plusieurs exemples synthétiques pour en définir les capacités et limites. Leurs conclusions sont les suivantes :

³Attention, ce coefficient ne doit pas être confondu avec le coefficient de couplage électrocinétique C .

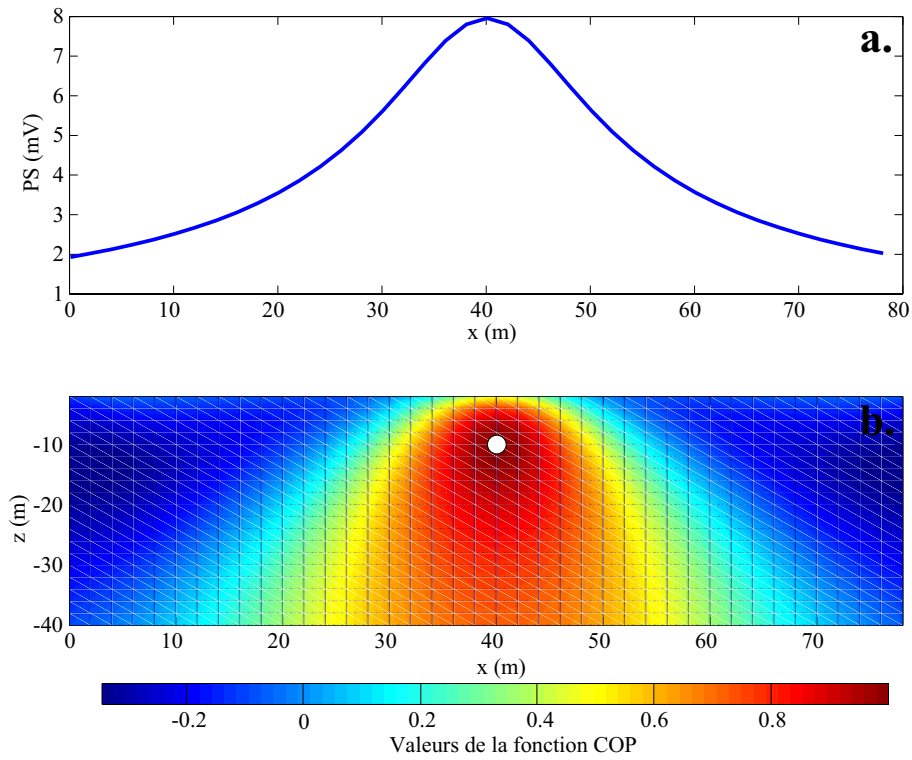


FIG. 3.1 – Calcul de la fonction COP sur un exemple synthétique. a. Potentiel spontané induit par la source ponctuelle. b. Probabilité d'occurrence de charge localisant la source (point blanc).

1. la sensibilité de la méthode diminue avec la profondeur,
2. la séparation des sources ponctuelles doit être 5 fois supérieure à leur profondeur pour que celles-ci soient dissociées,
3. cette méthode est fortement sensible au bruit car elle nécessite le calcul de la dérivée horizontale des mesures de potentiel spontané.

Ces inconvénients font que la méthode de Patella n'est pas adaptée pour localiser des sources étendues, des sources trop proches les unes des autres (aliasing) ou des sources dipolaires. Dans ce cas, il convient de décomposer le champ électrique non pas en une somme de monopôles équivalents, mais en dipôles équivalents. Pour cela, nous avons adapté la tomographie de Patella pour les sources dipolaires en développant un algorithme de calcul de la DOP (Dipole Occurrence Probability) (Revil et al. (2001)).

3.2.2 La tomographie dipolaire

On suppose ici que le champ électrique observé en surface est la somme de champs électriques associés à des sources dipolaires distribuées en profondeur. Dans l'approximation en champ lointain, le potentiel électrique d'un dipôle mesuré au point P s'écrit :

$$\varphi(P) = \frac{p}{4\pi\epsilon r_q^2} [\cos(\Theta_q + \phi_q)], \quad (3.6)$$

$$= \frac{p}{4\pi\epsilon r_q^2} [\cos \Theta_q \cos \phi_q - \sin \Theta_q \sin \phi_q], \quad (3.7)$$

avec p le moment dipolaire de la source (C.m), ϵ la constante diélectrique du milieu (F.m^{-1}), r_q la distance entre le point d'observation et la source, Θ_q l'angle entre le vecteur \vec{r}_q et la verticale au point source (\vec{v}), et ϕ_q l'angle entre le vecteur polarisation \vec{p} et la verticale \vec{v} (figure 3.2).

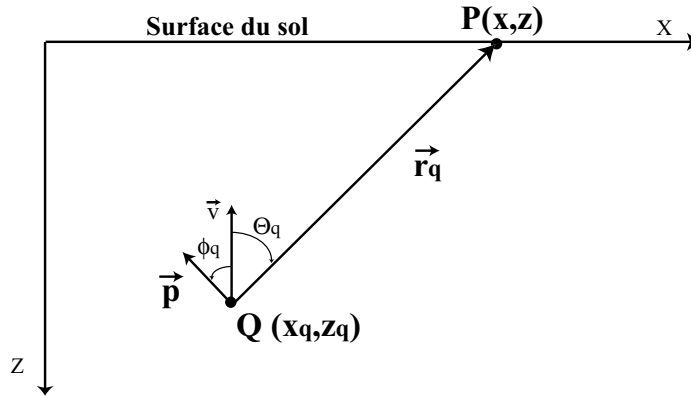


FIG. 3.2 – Schéma du potentiel électrique mesuré au point $P(x, z)$ associé à une source dipolaire de moment \vec{p} , localisée au point $Q(x_q, z_q)$.

La source étant de nature dipolaire, elle peut ainsi être étudiée en terme vectoriel avec une composante horizontale et une composante verticale. Le potentiel électrique s'écrit alors comme la somme de ces deux composantes :

$$\varphi(P) = \sum_{q=1}^Q [\varphi_1(x - x_q, z - z_q) + \varphi_2(x - x_q, z - z_q)], \quad (3.8)$$

avec φ_1 et φ_2 les composantes horizontale et verticale du potentiel électrique mesurées au point $P(x, z)$ et définies telles que :

$$\varphi_1(x - x_q, z - z_q) = \frac{-\Gamma_{q,1}(x - x_q)}{[(x - x_q)^2 + (z - z_q)^2]^{3/2}}, \quad (3.9)$$

$$\varphi_2(x - x_q, z - z_q) = \frac{-\Gamma_{q,2}(x - x_q)}{[(z - z_q)^2 + (x - x_q)^2]^{3/2}}, \quad (3.10)$$

où $\Gamma_{q,1}$ et $\Gamma_{q,2}$ correspondent à l'intensité de la q^{ieme} source dipolaire pour la composante horizontale et verticale respectivement :

$$\Gamma_{q,1} \equiv \frac{p \sin \phi_q}{4\pi\epsilon}, \quad (3.11)$$

$$\Gamma_{q,2} \equiv \frac{p \cos \phi_q}{4\pi\epsilon}. \quad (3.12)$$

En prenant en compte la topographie, le champ électrique s'écrit :

$$E_u(P) = -\frac{\partial\varphi}{\partial u} = \sum_{q=1}^Q [\Gamma_{q,1} I_{u,1H} + \Gamma_{q,2} I_{u,2}] \frac{dx}{du}, \quad (3.13)$$

avec u la coordonnée curviligne du point d'observation $P(x, z)$ à la surface du sol et $I_{u,1}$ et $I_{u,2}$ les fonctions scanantes horizontale et verticale respectivement. Ces deux fonctions s'écrivent :

$$I_{u,1}(x - x_q, z - z_q) = \frac{-2(x - x_q)^2 + (z - z_q)^2 - 3(x - x_q)(z - z_q)dz/dx}{[(x - x_q)^2 + (z - z_q)^2]^{5/2}}, \quad (3.14)$$

$$I_{u,2}(x - x_q, z - z_q) = \frac{-3(x - x_q)(z - z_q) + [(x - x_q)^2 - 2(z - z_q)^2]dz/dx}{[(x - x_q)^2 + (z - z_q)^2]^{5/2}}. \quad (3.15)$$

Comme pour la tomographie de Patella (1997a), on définit la fonction de probabilité de présence horizontale η_1 et verticale η_2 :

$$\eta_1(x_q, z_q) = C_1 \int_{-\infty}^{+\infty} E_{u,1}(x, z) I_{u,1}(x - x_q, z - z_q) dx \quad (3.16)$$

$$\eta_2(x_q, z_q) = C_2 \int_{-\infty}^{+\infty} E_{u,2}(x, z) I_{u,2}(x - x_q, z - z_q) dx, \quad (3.17)$$

avec C_1 et C_2 les coefficients de normalisation pour les composantes horizontale et verticale respectivement, définis comme dans l'expression 3.4. La fonction de probabilité d'occurrence de charges dipolaires (DOP) s'écrit alors comme la norme de la somme vectorielle de ces deux compositions :

$$\eta(x_q, z_q) = \sqrt{\eta_1(x_q, z_q)^2 + \eta_2(x_q, z_q)^2} \quad (3.18)$$

$$0 \leq \eta(x_q, z_q) \leq \sqrt{2} \quad (3.19)$$

Nous avons également implémenté cette méthode sous Matlab[®] et testé les algorithmes sur des exemples synthétiques (figure 3.3).

Revil et al. (2001) ont utilisé cette tomographie dipolaire sur des exemples synthétiques, en ajoutant du bruit sur les données PS, et sur les données de terrain de Stoll et al. (1995). Cette méthode leur a ainsi permis de localiser en profondeur les sources électrochimiques associées à des veines de graphite interceptant un niveau piézométrique.

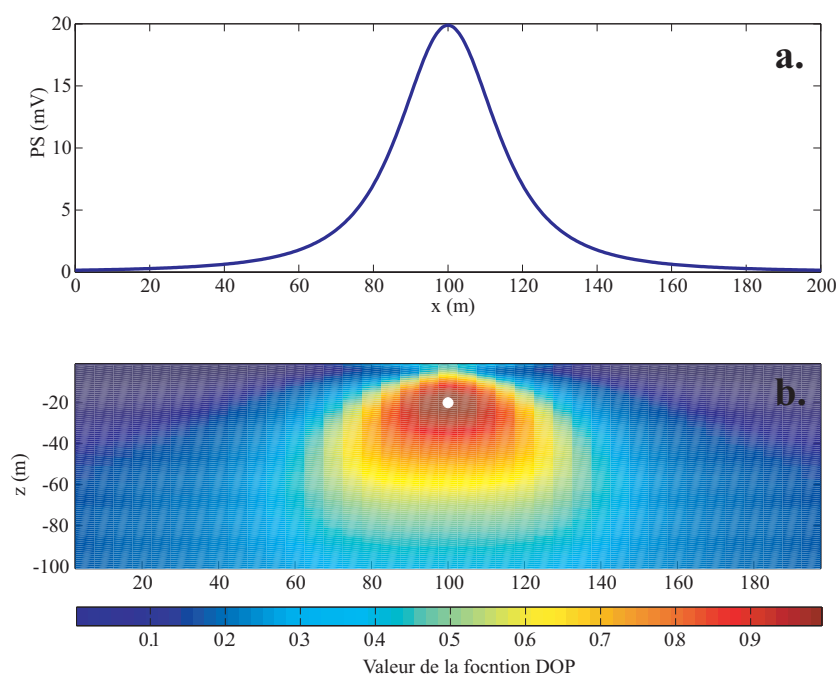


FIG. 3.3 – Calcul de la fonction DOP sur un exemple synthétique. **a.** Potentiel spontané induit par la source dipolaire verticale. **b.** Probabilité d'occurrence de charges dipolaires localisant la source (point blanc).

3.3 Caractériser les écoulements

3.3.1 La méthode SPS d'Aubert

Aubert et al. (1993) et Aubert & Atangana (1996) se sont basés sur les travaux de Zablocki (1978) qui suppose que les signaux de potentiel spontané sont reliés à la distance le long de laquelle l'eau percole verticalement à travers la zone vadose, pour atteindre la surface piézométrique. Ils développent ainsi une méthode d'interprétation des signaux PS dans laquelle les sources sont localisées dans la zone vadose.

Leur méthode empirique est basée sur l'hypothèse d'une relation linéaire entre l'anomalie de potentiel spontané mesurée en surface et l'épaisseur de la zone vadose telle que :

$$E(x) = \frac{\varphi(x)}{K} + E_0, \quad (3.20)$$

où $E(x)$ est l'épaisseur de la zone non saturée (i.e. zone vadose), E_0 est l'épaisseur de la zone non saturée à l'aplomb du point de référence des mesures de potentiel spontané et K est un coefficient empirique exprimé en mV/m.

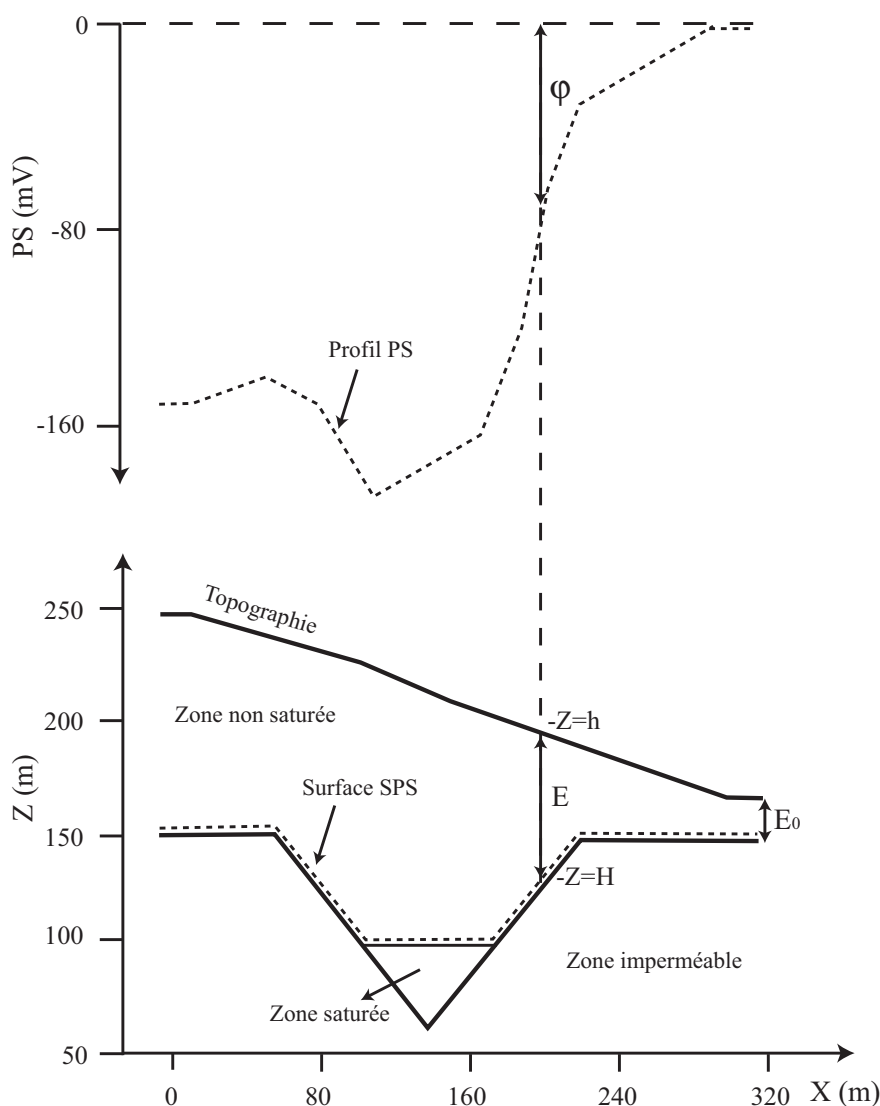


FIG. 3.4 – Définition de la surface SPS déterminée à partir de la relation 3.20. La surface SPS correspond à la limite entre la zone saturée et la zone imperméable (d'après Aubert & Atangana (1996)).

Cette relation permet de déterminer une surface équipotentielle dite surface SPS correspondant à la base de la zone non-saturée, c'est à dire au niveau piézométrique de la nappe libre (figure 3.4). Cette surface permet de cartographier les drains de circulation préférentiels et les lignes de partage des eaux.

Cette approche reste très simpliste, bien qu'elle ait été validée sur plusieurs cas de terrain (Aubert & Atangana (1996) et Aubert et al. (2000)). L'hypothèse selon laquelle la zone vadose est polarisée n'a quant à elle jamais été validée.

3.3.2 La méthode de Fournier et de Birch

A l'opposé, Fournier (1989) montre de façon plus théorique que la force électromotrice de la PS est localisée à l'interface entre le sommet de l'aquifère et la zone non-saturée.

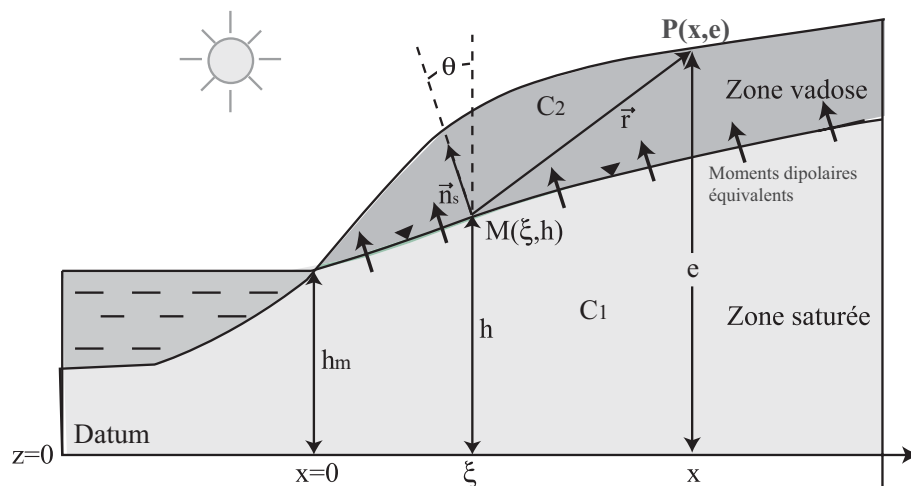


FIG. 3.5 – Modèle de la double couche électrique proposé par Fournier (1989) et Birch (1993). Les sources électriques équivalentes sont des dipôles disposés sur le niveau piézométrique de l'aquifère non confiné. \vec{r} est le vecteur distance entre le point source $M(\xi, h)$ et le point d'observation $P(x, e)$ localisé à la surface du sol, \vec{n}_s est le vecteur normal à la surface piézométrique, h_m est la hauteur piézométrique au point de référence de la mesure du potentiel spontané et C_1 , C_2 sont les coefficients de couplage électrocinétique de la zone saturée et de la zone vadose et respectivement.

Il suppose que le signal PS est équivalent à un potentiel électrique produit par une couche de dipôles électriques, localisée au niveau de la surface piézométrique de l'aquifère et d'intensité proportionnelle à la hauteur piézométrique. Cette théorie de double couche repose sur le fait que la zone non-saturée et la zone saturée, considérées comme deux zones homogènes, présentent des coefficients de couplage électrocinétique très différents.

En supposant une conductivité électrique homogène dans un milieu 2D, Fournier établit l'expression du potentiel électrique par :

$$\varphi(P) = -\frac{C_2 - C_1}{2\pi} \iint_S h \frac{\vec{r} \cdot \vec{n}}{r^3} dS, \quad (3.21)$$

avec C_1 et C_2 les coefficients de couplage d'électrofiltration dans la zone saturée et la zone non-saturée respectivement ($V \cdot m^{-1}$), S la surface entre ces deux zones, \vec{n} le vecteur normal à cette zone, \vec{r} le vecteur entre la source et le point d'observation, et h la hau-

teur piézométrique (m). En utilisant cette formule, Fournier (1989) a pu déterminer la géométrie des écoulements souterrains en milieu volcanique (3.5).

Birch (1993) et (1998) a repris les travaux de Fournier en exprimant l'équation (Eq. 3.21) de la façon suivante :

$$\varphi(x, e) = \frac{C}{2\pi} \int (h - h_m) \frac{[-(x - \xi) \sin \theta + (e - h) \cos \theta]}{(x - \xi)^2 + (e - h)^2} d\xi, \quad (3.22)$$

avec e et x les coordonnées du point de mesure (élévation et position horizontale respectivement)(m), h la hauteur piézométrique (m), h_m la hauteur piézométrique au point de référence du potentiel spontané (m), C le coefficient de couplage électrocinétique dans l'aquifère (V.m^{-1}), ($C_2 = 0$ car $C_2 \ll C_1$) et ξ la position horizontale du point sur le niveau piézométrique (figure 3.5). La discrétisation de cette équation pour un aquifère présentant une faible pente ($\theta < 15^\circ$, figure 3.5) s'écrit :

$$\varphi(x, e) = -\frac{1}{2\pi} \sum C(h - h_m) \frac{(e - h)}{(x - \xi)^2 + (e - h)^2} \Delta\xi, \quad (3.23)$$

Birch (1993) corrèle ensuite le signal électrique mesuré en surface avec la fonction scanante suivante :

$$\frac{(e - h)}{(x - \xi)^2 + (e - h)^2} \quad (3.24)$$

Le résultat de la corrélation est ensuite divisé par $(h - h_m)$ pour obtenir le coefficient de couplage C . D'après la théorie de Fournier (1989), le niveau piézométrique est une ligne où le coefficient de couplage est constant. Chaque iso-valeur de C issue de la méthode de Birch correspondra alors à une image possible du niveau piézométrique. Cette méthode propose donc plusieurs choix de reconstruction de la géométrie de la nappe. La non-unicité de la solution peut être levée si le coefficient de couplage est connu ou si le niveau piézométrique est connu en un point. Les travaux de Birch (1993) nous ont servi de base pour développer notre méthode d'inversion électrographique.

3.3.3 Les méthodes électrographiques

Dans l'article Revil et al. (2003) (présenté en fin de ce chapitre), nous proposons trois techniques pour déterminer la géométrie d'un cône de rabattement dans le cas d'un essai de pompage à partir de mesures de potentiel spontané. Ces méthodes sont basées sur

l'hypothèse que le coefficient de couplage électrocinétique est constant. Cette hypothèse est dans la plupart des cas valable dans les sols où la conductivité électrique de la roche n'influence pas C' .

3.3.3.1 L'approche semi-empirique

L'approche semi-empirique est une technique similaire à celle d'Aubert et al. (1993). Cependant les hypothèses relatives aux phénomènes sources ne sont pas les mêmes. En effet, Aubert et al. (1993) supposent que les sources sont localisées dans la zone vadose, alors que nous pensons comme Fournier (1989) qu'elles sont localisées sur la surface piézométrique. Dans certains cas, la percolation de l'eau dans la zone vadose peut produire des signaux de potentiel spontané qui ont en général une signature négative (Doussan et al. (2002)). Cependant, ce mécanisme transitoire ne permet pas d'expliquer la polarité positive du potentiel spontané mesuré lors d'un essai de pompage.

Notre approche semi-empirique se base sur la définition même du coefficient de couplage électrocinétique C' qui relie le potentiel spontané à la variation de hauteur piézométrique :

$$\varphi(P) = C'(h - h_m). \quad (3.25)$$

En exprimant cette relation en fonction de la profondeur du niveau piézométrique ($e - h$), on obtient :

$$\varphi(P) = -K(e - h) + \varphi_0. \quad (3.26)$$

où K est un paramètre empirique. Cette relation est équivalente à la formule de la SPS d'Aubert (Eq. 3.20).

Cette approche qui reste très simpliste, peut être utilisée pour fournir un modèle *a priori* dans des méthodes d'inversion plus sophistiquées.

3.3.3.2 La technique d'inter-corrélation

Nous avons repris la méthode de Birch (1998) basée sur l'équation 3.22, avec la fonction scanante définie dans l'équation 3.24. En reprenant la terminologie et la technique de Patella (1997a), nous avons calculé, pour une pente inférieure à 15° , la fonction d'inter-corrélation normalisée entre le signal de potentiel spontané et la fonction scanante d'un

dipôle vertical :

$$\eta_2(x_q, z_q) \equiv C_2 \int \varphi(x, e) I_2(x - x_q, e - h_q), \quad (3.27)$$

$$I_2(x - x_q, e - h_q) = \frac{(e - h_q)}{(x - x_q)^2 + (z - z_q)^2}, \quad (3.28)$$

$$C_2 = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^2(x, e) dx \int_{-\infty}^{+\infty} I_2^2(x - x_q, e - h_q) dx \right]^{-1/2}, \quad (3.29)$$

où C_2 est le facteur de normalisation défini par Patella (1997a) (Eq. 3.4). $\eta_2(x_q, z_q)$ correspond à la probabilité de présence d'un dipôle vertical à la position (x_q, z_q) . L'intensité du dipôle étant proportionnelle à la différence de hauteur piézométrique, comme pour Birch (1998), nous divisons la fonction $\eta_2(x_q, z_q)$ par $(h_q - h_0)$ avec h_0 la hauteur piézométrique à l'aplomb de la référence des mesures de potentiel spontané. On définit ainsi une nouvelle distribution :

$$\alpha_2(x_q, z_q) = \eta_2(x_q, h_q) / (h_q - h_0). \quad (3.30)$$

Les valeurs de $\alpha_2(x_q, z_q)$ (en m^{-1}) sont ensuite représentées sous forme de contours d'iso-valeurs. Chaque contour correspond à une image possible du niveau piézométrique. Le choix de l'iso-valeur est défini si l'on connaît la position du toit de la nappe en un point (dans un piézomètre). On détermine ainsi la position de la nappe de façon continue en supposant que le coefficient de couplage électrocinétique est homogène dans tout l'espace.

Cette approche est très similaire à celle de Birch (1998), excepté le fait que nous avons normalisé l'intégrale d'inter-corrélation. Nous avons testé l'efficacité de cette normalisation sur des exemples synthétiques simulant un essai de pompage. La figure 4 de l'article Revil et al. (2003) montre que la normalisation par le coefficient C_2 améliore l'image du cône de rabattement.

3.3.3.3 La méthode du Simplexe

La méthode d'inter-corrélation est valable pour des aquifères présentant une faible pente ($\theta < 15^\circ$). Pour prendre en compte des pentes plus élevées, nous proposons d'utiliser une méthode d'optimisation locale, basée sur l'algorithme du Simplexe (Caceci & Cacheris (1984)).

Les paramètres sont optimisés de façon à minimiser une fonction coût qui est basée sur le critère des moindres carrés. Ce critère correspondant à l'écart quadratique (norme

L2) entre les données observées (y_i^{obs}) et les valeurs calculées (y_i^{calc}) tel que :

$$\mathfrak{R} \equiv \sum_{i=1}^N (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2. \quad (3.31)$$

Dans le cas de l'optimisation du niveau piézométrique à partir de mesures du potentiel électrique, les observables correspondent aux mesures PS effectuées sur le terrain ($y_i^{obs} = \varphi_i^{obs}$) et les valeurs calculées sont déterminées à partir de la fonction analytique non-linéaire (Eq. 3.22) et du jeu de paramètres optimisés ($y_i^{calc} = \varphi_i^{calc}$).

Pour débiter l'optimisation, la méthode nécessite un modèle de départ défini par un jeu de paramètres *a priori*. Ce point de départ subit k expériences (k étant le nombre de variables à optimiser) de façon à former le premier polyèdre à $k + 1$ sommets, appelé Simplexe. Lorsque les expériences sont effectuées, les résidus de chaque jeu de paramètres (i.e. chaque sommet du Simplexe) sont calculés.

L'algorithme compare ensuite les résidus entre eux et détermine le plus mauvais (W) et le meilleur (B) (figure 3.6). Le principe de la méthode consiste à s'éloigner de ce mauvais sommet. Pour cela, selon la disposition des sommets ayant les résidus extrêmes (points W et B), différentes évolutions du Simplexe sont possibles : réflexion, expansion, contraction ou rétrécissement (figure 3.6). Ces constructions géométriques se font par rapport au centroïde des sommets du Simplexe en excluant le sommet le plus mauvais (point W). L'algorithme constitue ainsi un deuxième Simplexe.

Les expériences sont ensuite répétées pour ce nouveau Simplexe de façon à dégager une tendance. En se déplaçant ainsi de proche en proche de façon itérative, l'algorithme cherche à repérer le sens d'évolution vers le point optimum qui minimise la fonction coût (3.31). Dans le cas d'un problème à deux paramètres ($k = 2$), le Simplexe est un triangle (figure 3.6) et, pour $k = 3$, le Simplexe est une tétraèdre.

En testant cette méthode sur des exemples synthétiques, nous avons montré que l'algorithme est relativement insensible à l'addition de bruit (figure 5 de l'article Revil et al. (2003) présenté en fin de chapitre). Si le niveau de bruit est élevé et s'il couvre le signal étudié, un filtrage des données peut être réalisé avant le traitement. Malgré les nombreuses itérations à réaliser (environ 1000 itérations pour 30 paramètres à optimiser), cette méthode est très efficace.

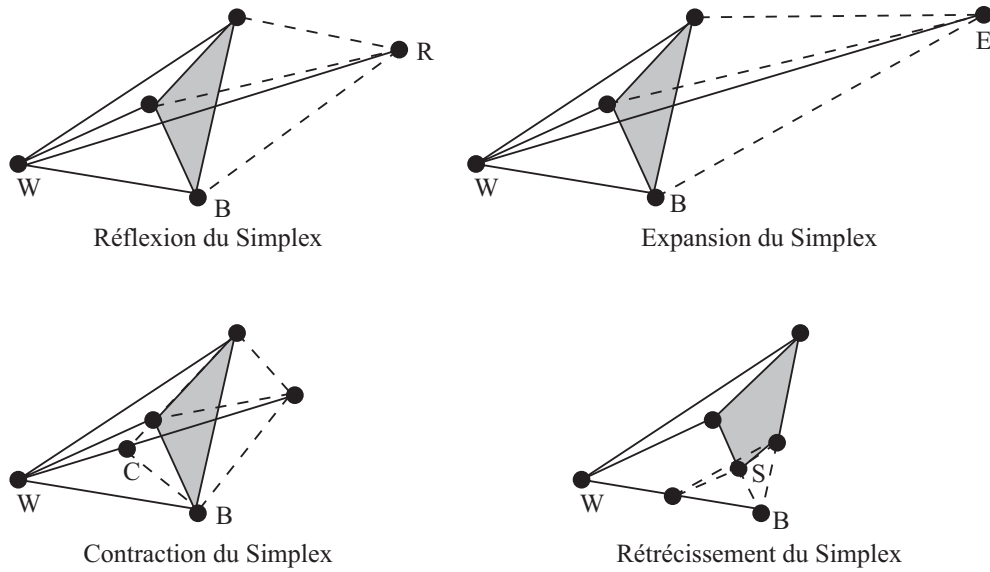


FIG. 3.6 – Évolutions possibles du Simplexe pour se rapprocher du Simplexe optimum dans le cas de 2 paramètres à optimiser. Les points W , B , R , E , C et S signifient respectivement dans la langue anglo-saxonne «Worst, Best, Reflected, Expanded, Contracted, Shrunk».

3.3.3.4 Application aux données de Bogoslovsky & Ogilvy (1973)

Nous avons appliqué ces trois approches aux mesures de Bogoslovsky & Ogilvy (1973) effectuées au cours d'un essai de pompage dans l'état stationnaire.

Pour la méthode semi-empirique, nous avons tout d'abord cherché à déterminer la valeur du coefficient K en comparant les données de hauteur d'eau disponibles dans les piézomètres avec les valeurs de potentiel spontané situées à l'aplomb de ces piézomètres. Le coefficient K a été estimé à $-3,2 \text{ mV/m}$ (figure 3.7.b).

Cette corrélation nous a permis de déterminer une surface (cf. surface SPS d'Aubert et al. (1993)) qui coïncide avec le niveau piézométrique du cône de rabattement (figure 3.7.c).

Les résultats concernant la méthode d'inter-corrélation sont présentés sur la figure 3.8. La ligne d'iso-valeur de $\eta(x_q, z_q)$ retenue est celle qui coïncide avec le niveau piézométrique du puits de pompage. On voit alors que cette ligne est assez bien corrélée avec les autres mesures dans les piézomètres. Les mesures piézométriques étant parfois difficiles à réaliser au niveau du puits de pompage, le calage peut s'effectuer à partir de la hauteur d'eau déterminée dans un autre piézomètre. Le principal inconvénient de cette méthode, tout

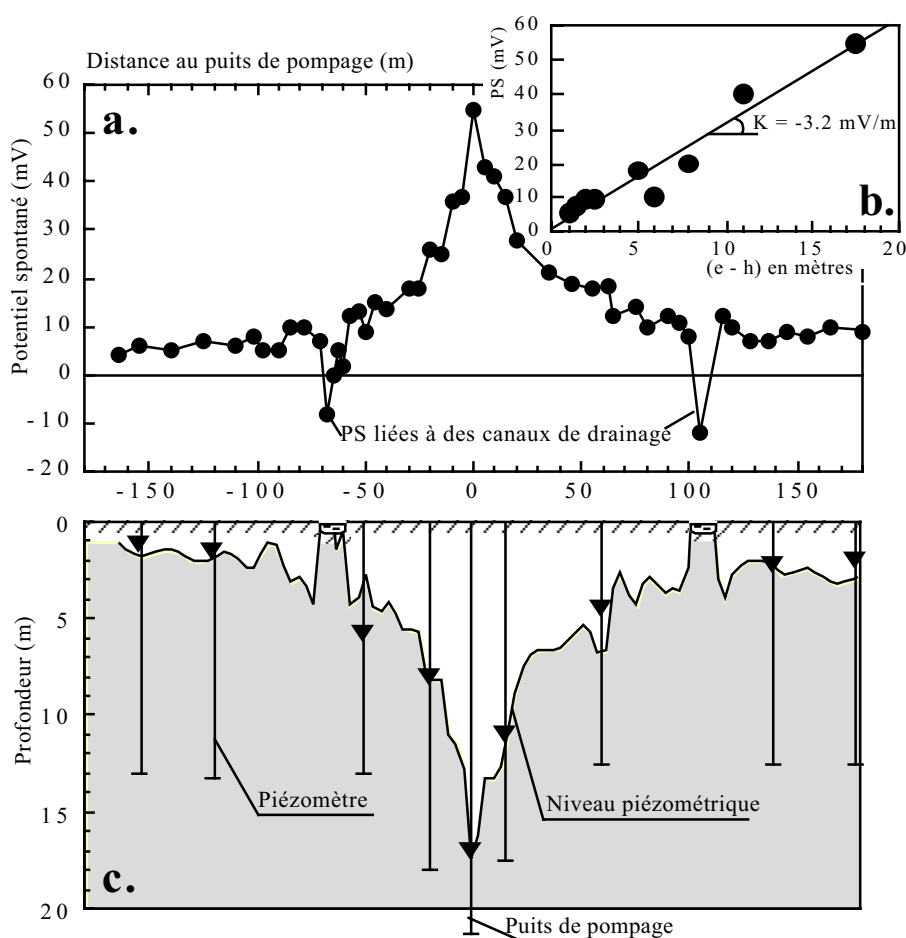


FIG. 3.7 – a. Potentiel spontané associé à un essai de pompage (données issues de Bogoslovsky & Ogilvy (1973)). b. Relation entre potentiel spontané et profondeur de la nappe à chaque piézomètre. c. Hauteur piézométrique déterminée par la méthode semi-empirique.

comme celle de Patella (1997a) et la DOP de Revil et al. (2001), est qu'elle ne fait pas la distinction entre les sources primaires et les sources secondaires des signaux de potentiel spontané.

Dans la méthode du Simplexe, nous avons cherché à optimiser les hauteurs piézométriques (h_i), la pente en ces points (θ_i) et le coefficient de couplage électrocinétique C' . Le modèle *a priori* que nous avons pris pour l'initiation de l'optimisation par le Simplexe correspond aux résultats de la méthode semi-empirique. Nous avons fixé la profondeur de la nappe au niveau de la station de référence des mesures PS à $h - h_0 = 0,5 \text{ m}$. Les résultats de la méthode du Simplex sont représentés sur la figure 3.9. Le coefficient C' optimisé est égal à $-14,2 \text{ V.m}^{-1}$.

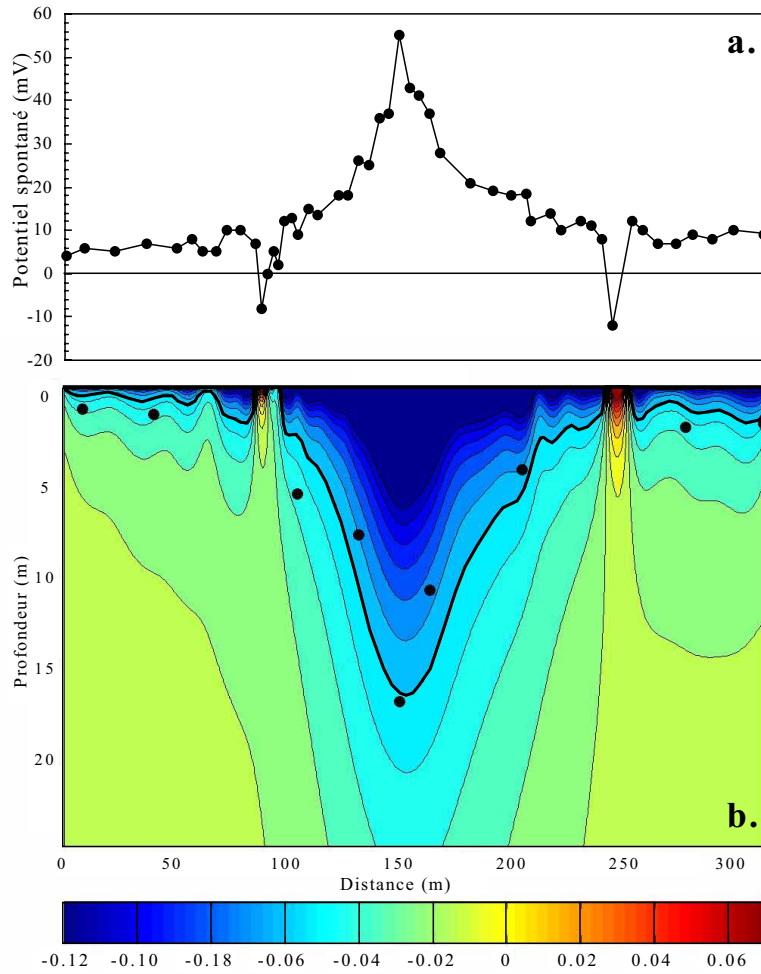


FIG. 3.8 – a. Profil PS effectué par Bogoslovsky & Ogilvy (1973) au cours d'un pompage. b. Image des iso-valeurs de la fonction $\eta(x_q, z_q)$. La ligne noire correspond à la courbe d'iso-valeurs la mieux corrélée aux mesures dans les piézomètres (points noirs).

3.3.3.5 Comparaison des trois méthodes

La méthode semi-empirique est la plus simple et la plus rapide des trois méthodes. Cependant elle simplifie beaucoup la physique de couplage hydro-électrique et n'est valable que pour des aquifères peu profonds et peu inclinés. De plus, elle ne permet pas d'avoir accès à la valeur du coefficient de couplage électrocinétique, puisque la pente de la droite correspond à une constante empirique. En revanche, les informations qu'elle fournit peuvent ensuite être utilisées comme modèle *a priori* dans un schéma d'inversion plus robuste comme celui du Simplexe.

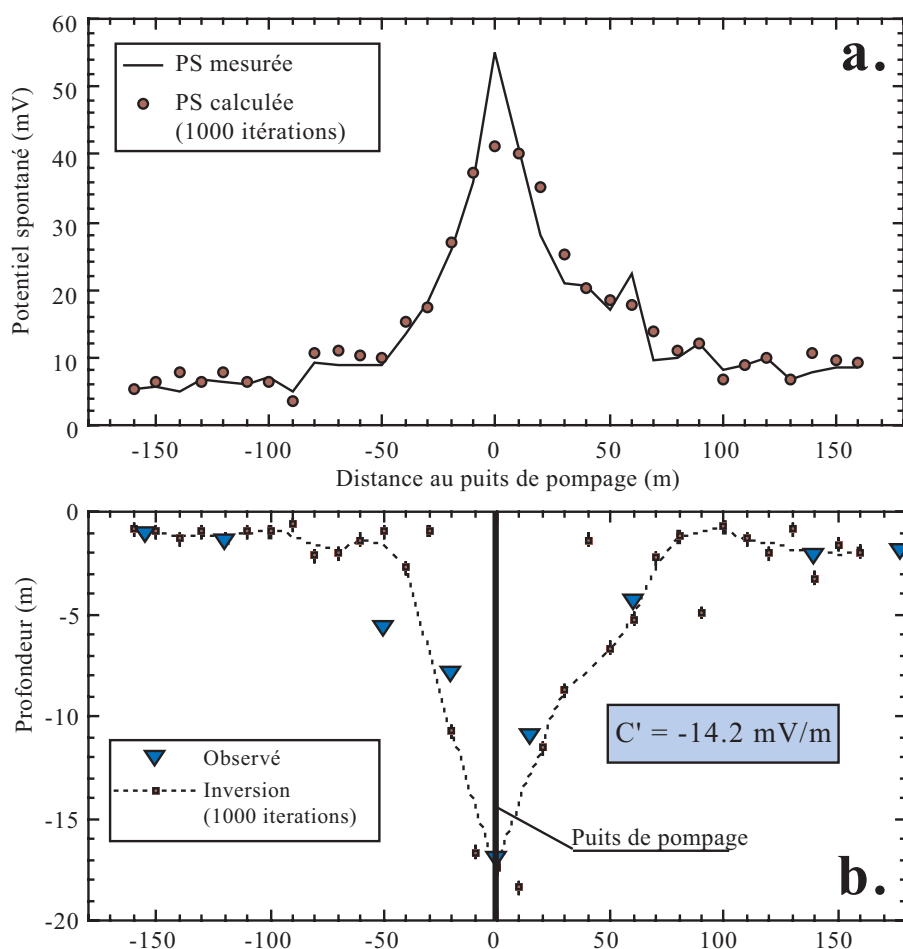


FIG. 3.9 – a. Potentiel spontané associé à un essai de pompage (données issues de Bogoslovsky & Ogilvy (1973)). b. Détermination du niveau piézométrique par la méthode du Simplexe.

L'approche tomographique de l'électrographie est relativement rapide, mais elle est limitée aux aquifères de faible pente. Elle fournit une information sur la géométrie de la nappe mais ne permet pas non plus d'avoir accès au coefficient de couplage électrocinétique.

L'algorithme du Simplexe est plus complet et rigoureux dans l'inversion. Il permet de déterminer à la fois la géométrie de la source (hauteurs piézométriques) et son intensité (coefficient de couplage d'électrofiltration) quelque soit la pente de la nappe.

Les résultats obtenus par inversion des données de potentiel spontané pour retrouver le niveau piézométrique d'un aquifère peuvent ensuite être interprétés en terme de propriétés hydrauliques du milieu (conductivité et transmissivité hydrauliques). Cependant, ces méthodes reposent sur l'hypothèse d'une distribution continue de la résistivité électrique

et du coefficient de couplage électrocinétique dans la zone vadose et l'aquifère. Ces hypothèses, assez fortes, font que les méthodes que nous venons de voir ne peuvent pas faire la distinction entre les sources primaires, associées au phénomène étudié, et les sources secondaires, associées aux hétérogénéités de résistivité électrique dans le sous-sol. Pour améliorer l'interprétation des signaux PS, il est donc nécessaire d'inclure la distribution de résistivité électrique dans le schéma d'inversion.

Dans cet objectif, Darnet et al. (2003) ont développé une méthode d'inversion en prenant en compte l'hétérogénéité associée à la présence du casing métallique du puits de pompage.

3.3.4 L'inversion couplée hydro-électrique

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la densité volumique du courant source en fonction de la hauteur piézométrique h s'écrit (Eq. 2.21) :

$$\mathfrak{S} = -\rho_f g [\vec{\nabla} L \cdot \vec{\nabla} h - L \vec{\nabla}^2 h] \quad (3.32)$$

Lors d'un essai de pompage, deux régimes sont imposés : (1) un régime permanent durant lequel l'état stationnaire est atteint pour un débit de pompage constant (flux constant dans le temps) et (2) un régime transitoire après l'arrêt de la pompe (phase de relaxation du cône de rabattement). Au cours du régime permanent, le premier terme de l'équation 3.32 est nul car le gradient de hauteur piézométrique est parallèle au niveau piézométrique, donc au gradient de coefficient électrocinétique. L'expression de la densité volumique du courant source s'écrit alors :

$$\mathfrak{S} = \rho_f g L \vec{\nabla}^2 h \quad (3.33)$$

En considérant les hypothèses de Dupuit pour un aquifère homogène, la hauteur piézométrique peut être reliée au débit du pompage Q et à la conductivité hydraulique de l'aquifère K par (DeMarsily (1986)) :

$$h(r) = \left(H_0^2 + \frac{Q}{\pi K} \ln(r/r_0) \right)^{1/2} \quad (3.34)$$

où H_0 est la hauteur piézométrique au niveau du pompage, r_0 est le rayon du puits de pompage. Ainsi, en couplant ces deux équations, il est possible de déterminer les propriétés de l'aquifère à partir des signaux PS.

Darnet et al. (2003) ont proposé une inversion plus complète pour retrouver à la fois l'image du cône de rabattement, mais également la profondeur de la nappe, son coefficient de couplage électrocinétique et surtout sa conductivité hydraulique. Leur inversion est construite sur trois étapes : la première consiste à définir le modèle hydraulique pour obtenir le champ de pression fluide. A partir de ce modèle, ils ont calculé les sources de courant électrique de nature électrocinétique. La dernière étape consiste à résoudre l'équation de conservation du courant électrique, en prenant en compte la distribution de résistivité électrique dans le sous-sol.

Dans le cas des données de Bogoslovsky & Ogilvy (1973), le fort contraste de résistivité électrique est associé à la présence du tubage du puits de pompage. Darnet et al. (2003) ont modélisé ce tubage par un cylindre vertical de longueur et d'épaisseur finies et de conductivité très élevée. Enfin, ils ont utilisé un algorithme génétique pour rechercher le couple de paramètres qui minimise une fonction coût quadratique pondérée entre les valeurs observées et les valeurs calculées.

Cette inversion couplée hydro-électrique leur a ainsi permis d'estimer la profondeur de l'interface aquifère/aquitard à 28 m, le rapport débit sur conductivité hydraulique $Q/K=290 \text{ m}^2$ et le coefficient de couplage $C' \approx -0,8 \text{ mV.m}^{-1}$. La profondeur de la nappe reste tout de même un paramètre difficile à déterminer.

Récemment, Rizzo et al. (2004) ont effectué un monitoring PS lors d'un essai de pompage à Cosenza en Italie. Pour interpréter leurs mesures effectuées pendant l'état stationnaire, ils ont utilisé une approche similaire à celle de Darnet et al. (2003). L'équation de conservation du courant électrique a été résolue en utilisant la fonction de Green appropriée, et en incluant la forte conductivité du puits de pompage. En négligeant le rabattement dans l'approximation de Dupuit, ils ont établi une relation simple de premier ordre reliant linéairement la PS mesurée dans l'état stationnaire à l'inverse de la distance au puits de pompage. La pente de cette relation est directement reliée à la transmissivité hydraulique de l'aquifère et au coefficient de couplage électrocinétique. A partir de mesures de la conductivité du fluide, Rizzo et al. (2004) ont pu estimer la valeur du coefficient de couplage électrocinétique et déterminer ainsi la transmissivité hydraulique de l'aquifère à partir des mesures de potentiel spontané.

Pour interpréter la PS mesurée pendant le régime transitoire (phase de relaxation),

ils ont couplé l'expression du potentiel spontané établie au premier ordre par Revil et al. (2003) avec l'expression du rabattement dans la phase de relaxation. Ils établissent ainsi, en première approximation, une relation linéaire entre la PS mesurée dans la phase de relaxation et le logarithme d'un rapport de temps. La pente de cette droite leur a permis d'estimer une valeur de la transmissivité hydraulique de l'aquifère du même ordre de grandeur que celle déterminée dans l'état stationnaire.

Pour valider les valeurs de transmissivité hydraulique obtenues par inversion des mesures PS, Rizzo et al. (2004) ont inversé les mesures de hauteur piézométrique effectuées dans les piézomètres, en utilisant la méthode des moindres carrés non-linéaire. La transmissivité hydraulique ainsi déterminée est du même ordre de grandeur que celles déterminées par les mesures de potentiel électrique.

3.4 Conclusion

Les méthodes d'inversion des signaux PS d'origine électrocinétique présentées dans ce chapitre sont multiples et apportent deux types d'information : sur la géométrie de la source électrocinétique (la COP de Patella (1997a), la DOP de Revil et al. (2001)), et sur la géométrie de l'écoulement, en reconstruisant le niveau piézométrique de la nappe (la SPS d'Aubert & Atangana (1996), l'électrographie et le Simplexe de Revil et al. (2003)). Cependant, ces méthodes sont basées sur des hypothèses fortes concernant les distributions de résistivité électrique et du coefficient de couplage électrocinétique supposées constantes.

Récemment, ces hétérogénéités de résistivité électrique ont été prises en compte dans la formulation du problème inverse avec Darnet et al. (2003) et Rizzo et al. (2004) qui incluent dans l'inversion la forte conductivité du casing métallique du puits de pompage. Cette étape est nécessaire afin de pouvoir distinguer les sources primaires des sources secondaires et estimer ainsi de façon plus précise les paramètres hydrauliques de l'aquifère. Les recherches actuelles dans ce domaine visent à déterminer la distribution en 3D de la conductivité hydraulique de l'aquifère à partir des mesures PS effectuées lors d'un pompage.

Bien que Hämmann et al. (1997) aient utilisé la méthode de Patella (1997a) sur un site contaminé, une inversion robuste des signaux PS mesurés sur des sites contaminés

ne pourra être réalisée que lorsque les phénomènes sous-jacents au couplage électro-rédox auront été compris et quantifiés.

Principles of electrography applied to self-potential electrokinetic sources and hydrogeological applications

A. Revil, V. Naudet, J. Nouzaret, and M. Pessel¹

Centre National de la Recherche Scientifique, Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement, Aix-en-Provence, France

Received 4 September 2001; revised 10 July 2002; accepted 11 October 2002; published 1 May 2003.

[1] The electrical potential field passively recorded at the ground surface of the Earth (and termed self-potential) can be analyzed to determine the shape and the depth of the piezometric surface. The coupling between hydraulic flow and electrical current density is electrokinetic in nature. The electrokinetic coupling coefficient entering into the integral equation relating the depth of the water table to self-potential signals is analyzed for various types of porous materials. It is simply related to the electrical conductivity of the pore water. In steady state conditions each element of the water table can be seen as an elementary dipole with an inclination locally perpendicular to the water table and strength proportional to the water table elevation. Then, we propose three methods to obtain the shape and range of possible depths of the water table from the study of the self-potential distribution recorded at the ground surface. The nonuniqueness of the solution is removed if one knows either the electrokinetic coupling coefficient or the water table at one location and under the assumption of the spatial homogeneity of the electrokinetic coupling coefficient. Two field cases are discussed to show the success of the proposed methods for estimating the shape and depth of the water table at two different scales of investigations. They concern the study of self-potential signals associated with the shape of the water table in the vicinity of a pumping well and in the flank of the Kilauea volcano.

INDEX TERMS: 1832 Hydrology: Groundwater transport; 5109 Physical Properties of Rocks: Magnetic and electrical properties; 5139 Physical Properties of Rocks: Transport properties; 5114 Physical Properties of Rocks: Permeability and porosity; **KEYWORDS:** self-potential, hydraulic charge, water table, electrokinetic, streaming potential, tomography

Citation: Revil, A., V. Naudet, J. Nouzaret, and M. Pessel, Principles of electrography applied to self-potential electrokinetic sources and hydrogeological applications, *Water Resour. Res.*, 39(5), 1114, doi:10.1029/2001WR000916, 2003.

1. Introduction

[2] Self-potential surveys are conducted by mapping with nonpolarizable electrodes the quasi-static natural electrical field at the ground surface of the Earth. These electrical signals represent the ground surface electrical field signature of some charging mechanism occurring at depth [e.g., Fournier, 1989; Patella, 1997a, 1997b]. It is widely accepted that, in absence of strong oxidoreduction processes and after correction of telluric currents, the main contributor to self-potential anomalies corresponds to an electrokinetic conversion of the groundwater flow [Aubert and Atangana, 1996; Birch, 1998; Patella, 1997a; Revil et al., 1999a, 1999b]. Indeed, when water flows inside the connected pore space of a porous medium, it drags along part of the excess of the electrical charge located in the close vicinity of the mineral/water interface, in what is called the electrical triple layer. A description of this phenomenon will be provided later in this paper (in section 3.1).

[3] In the last 15 years, there has been a considerable reawakening interest in the application of electrokinetic

phenomena in geohydrology. Applications concern the study of water leakage from dams [Al-Saigh et al., 1994; Trique et al., 1999], groundwater flow in geothermal fields and active volcanoes [Ishido, 1989; Tanaka, 1993; Hashimoto and Tanaka, 1995; Patella, 1997b], and groundwater flow associated with topographic variations of the water table [Fournier, 1989; Birch, 1993, 1998].

[4] Because electrokinetic conversion produces a detectable electrical field at the ground surface, it should be possible to invert the pattern of this electrical field to get out some information about the pattern of fluid flow. We call "electrography" such an inversion process applied to self-potential signals in the quasi-static limit. This procedure opens exciting perspective in geohydrology like, for example, to determine hydraulic conductivity around a pumping well. Indeed, if one knows the pressure distribution everywhere during a pumping test, well established inverse groundwater modeling allows to determine the distribution of the hydraulic conductivity and storativity around the borehole [e.g., Cooley, 1977, 1979; Neuman and Yakowitz, 1979; Neuman et al., 1980; Yeh and Yoon, 1981; Kitaniidis and Vomvoris, 1983; Yeh et al., 1983; Loaiciga and Marino, 1987]. However, the piezometric surface is usually not well constrained due to a lack of observation wells. In addition, the presence of observation wells disturbs the distribution of the hydraulic head. Therefore a nondestructive and cheap

¹Now at Colorado School of Mines, Golden, Colorado, USA.

method to determine the shape of the piezometric surface would be very welcome in geohydrology. The purpose of this paper is to present self-potential data inversion for estimating the depth of the water table and to show some applications of electrography.

[5] We cover below the various aspects of this method including (1) the analysis of the physical foundations of the electrokinetic conversion in the field (section 2 and Appendix A), (2) the microscopic roots of this phenomenon and its sensitivity to groundwater flow in the field (section 3), (3) the development of various methods to determine the shape of the water table from self-potential data (section 4), and (4) the application of these methods to two case studies covering two very different depths of investigation of the water table (section 5).

2. Representation of the Self-Potential Field

[6] We consider the ground to be formed by a piecewise uniform conducting space comprising regions Ω_i with constant electrical conductivities σ_i where $i = 0, 1, 2, 3, \dots$. The region Ω_0 , confined by the surface $\partial\Omega$, represents the porous volume in which fluid flow takes place (Figure 1). As shown in Appendix A, fluid flow is responsible for a dipolar charge separation through electrokinetic coupling. This charge separation is generally (but not necessarily) positive in the flow direction [e.g., Pengra *et al.*, 1999; Revil *et al.*, 1999b]. At the micro-scale of the porous rock, the electrical field is due to the drag of the excess of charge contained in the vicinity of the pore water-mineral interface by the pore water flow see Figure 2 and section 3). This local charge separation generates a volume distribution of current dipole moment inside the source region Ω_0 . Each dipole points locally in the direction of groundwater flow. In Appendix A, we show that, in steady state conditions, this boundary-value problem can be recast in an equivalent potential problem in which the piezometric surface $\partial\Omega$ (the water table) carries a dipole layer of charge with a strength proportional to the piezometric head. As developed in Appendix A, the electrical potential φ (in Volts) measured at the observation station P located outside the source volume Ω_0 (usually P is located at the ground surface) is:

$$\varphi(P) = \frac{C'}{4\pi} \int_{\partial\Omega} (h - h_0) \left(\frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}}{r^3} \right) dS + \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \frac{\mathbf{E} \cdot \nabla \rho}{r \rho} dV, \quad (1)$$

where \mathbf{n} is the outward normal to the water table at the source point M shown in Figure 1, dV is a volume element of the ground dS is a surface element of the water table around M , h and h_0 are the hydraulic heads at source point M and in a reference level, respectively (Figure 1), and $r \equiv MP$ (\mathbf{r} is the vector from source point M to observation station P), and $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ is the electrical field produced in the ground through the electrokinetic coupling. The material properties entering into (1) are the electrical resistivity (in $\Omega \text{ m}$) $\rho = 1/\sigma$ where σ is the electrical conductivity (in S m^{-1}), and the electrokinetic coupling coefficient $C' = \partial\varphi/\partial h$ (in V m^{-1}) described further in section 3. The first term of (1) represents the primary source term associated with the groundwater flow whereas the second term corresponds to secondary sources associated with electrical resistivity contrasts in the ground. The primary source term is such that each element of the water table acts as a small dipole of

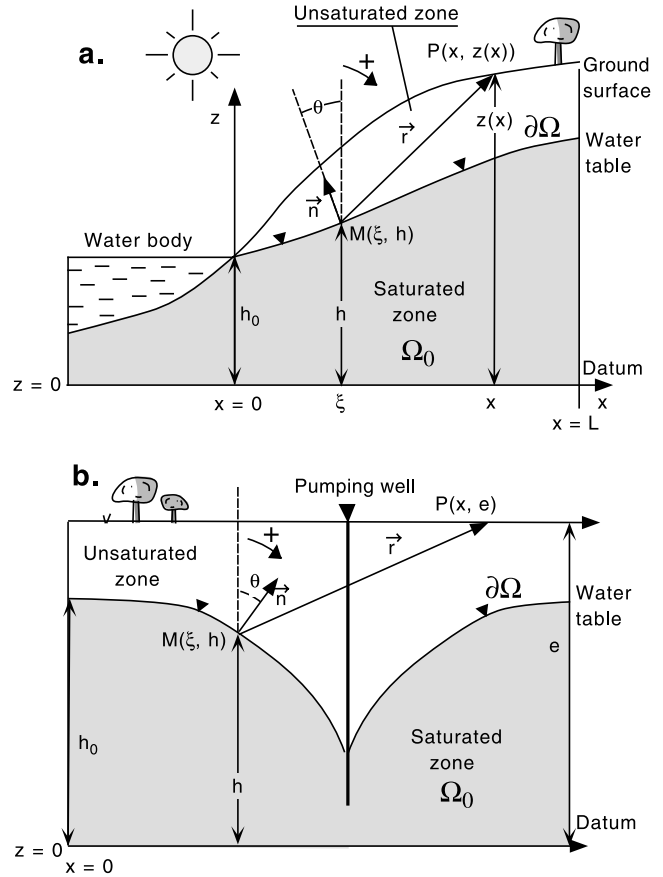


Figure 1. Cross sections of the two-dimensional models used in the main text. (a) Topography of the water table associated with an unconfined aquifer. (b) Depression cone of the water table in the vicinity of a pumping well in steady state conditions. In both cases each element of the water table behaves as a dipole with strength proportional to the piezometric head and directed along the normal to the water table. In addition, the pumping well generates an additional dipole at the location of pumping. In both cases, Ω_0 defines the volume in which fluid flow takes place and $\partial\Omega$ represents the water table.

strength $C'(h - h_0)$. All these dipoles contribute to the self-potential signals recorded at the observation station P with strength depending also on the distance between each dipole and the observation station P .

[7] The purpose of electrography is to recover the depth and shape of the water table from (1) using self-potential measurements performed at the ground surface and electrical resistivity tomography to remove the secondary source terms. However, such a way to proceed is not trivial and we prefer to show in this paper that despite the fact these secondary sources exist, a first-order assumption to neglect them provides already quite good results. Consequently, we will ignore the effects of spatially varying electrical conductivity due to geological heterogeneity and water content variations and we focus below on the first term associated with the electrokinetic coupling. This is a good approximation when the unsaturated zone appears quite uniformly resistive. The inversion procedures developed in section 4 consist in finding a set of possible

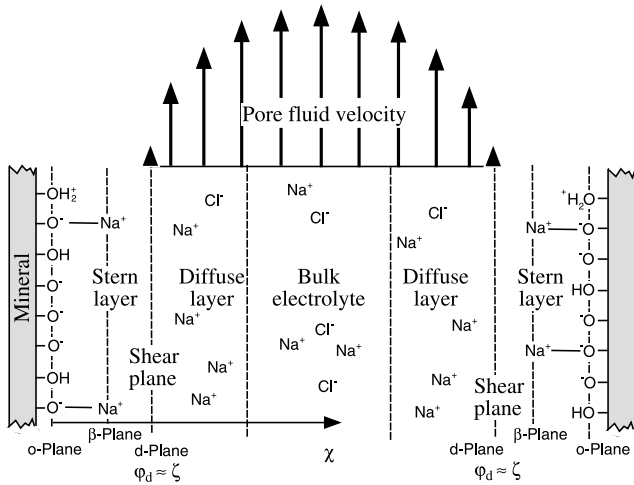


Figure 2. Sketch of the electrical triple layer at the grainwater interface. This includes the active surface sites, the Stern layer of sorbed counterions, and the diffuse layer in which charge distributions obey Boltzman statistics.

depths and shapes for the water table, and then use either the hydraulic head at least at one location or the value of the coupling term C' (investigated in section 3) to constrain the solution of the problem.

[8] In addition to the inversion approaches proposed in section 4, we have developed a semiempirical approach of the problem linking the depth of the water table to the measured self-potential signals. For the sake of simplicity, we consider the case of the self-potential signals associated with a pumping test in steady state conditions like the one shown in Figure 1b. Pumping in a well causes a depression cone of the (unconfined) water table plus a sink term in the groundwater continuity equation. The shape of the water table reflects the variations of the pore fluid pressure in the vicinity of the pumping well in response to pumping. Let us consider the difference of electrical potential between a point located far from the pumping well, in an undisturbed area (no water flow), and a point located in the depression cone below the observation station P. Far from the pumping well, we assume that the reference potential is taken as zero. According to the definition of the coupling coefficient C' , the electrical potential at an observation point P is given approximately by $\varphi(P) = (h - h_0)C'$. For the case shown in Figure 1b, this yields $\varphi(P) = -C'(e - h) + C'(e - h_0)$, where $(e - h)$ represents the depth of the water table below the observation point P. We prefer to rewrite this semiempirical law as $\varphi(P) = -K(e - h) + \varphi_0$, where K (in $V\ m^{-1}$) is treated as an empirical parameter and φ_0 is a potential in a reference state. Various test show that we have approximately $K \approx C'/(4 \pm 1)$ where C' is the coupling coefficient arising in (1).

[9] According to the simple scheme presented above, the self-potential signal would be linearly dependent of the depth of the water table. This approach and two tomographic algorithms are developed further in section 4 and applied to field data in section 5. Prior to this analysis, we focus in section 3 to the description of the electrokinetic coupling coefficient C' , which is used to evaluate the

strength of the self-potential signals associated with a piezometric head change.

3. Sensitivity of Electrography

[10] The second part of our analysis is to provide a way to compute the order of magnitude of the electrokinetic coupling term entering into equation (1), C' . The knowledge of this coupling term is an important step to determine the sensitivity of the self-potential method. This coupling term can be either measured in the laboratory or calculated by measuring the contributing components in the laboratory. We show below that this parameter can be determined from an easily obtainable parameter in the field, namely the electrical conductivity of the groundwater.

3.1. Coupling Coefficient of Granular Porous Materials

[11] According to previous authors [e.g., Fournier, 1989; Aubert and Atangana, 1996; Birch, 1993, 1998], the strength of the electrokinetic conversion is poorly understood. For example, Aubert and Atangana [1996] state "the self-potential generating process is at present widely unknown, even from a qualitative point of view." However, through the analysis made recently by Lorne *et al.* [1999] and Revil and Leroy [2001] and the use of equation (A8) (Appendix A), the new electrokinetic term C' can be explicitly related to key-properties of the porous medium. These parameters include two textural properties (the porosity ϕ and a grain shape parameter m , generally called the Archie's exponent) and two electrochemical properties of the electrical triple layer coating the minerals/water interface, the specific surface conductivity Σ_s and the ζ potential, which have been modeled into a unified framework by Revil and Leroy [2001].

[12] When a mineral is in contact with water, its reactive surface becomes charged mainly through proton exchange and sorption of cations and anions onto its surface (Figure 2). This phenomenon, which is common to all minerals including oxides, aluminosilicates, and carbonates, is responsible for the appearance of a fixed charge of density Q_0 directly at the mineral surface. Sorption of ions onto this surface is responsible for the formation of the so-called Stern layer (see Figure 2) [Bockris and Reddy, 1970]. The charge density in this layer is noted Q_β . The net charge densities Q_0 and Q_β are responsible for an electrical field at the microscopic scale and we note φ_0 and φ_β the (microscopic) electrical potential on the surface and the Stern plane, respectively (Figure 2) with a reference taken in the bulk pore water just outside the electrical triple layer. The electrical field such generated is shielded at very short distance (few nanometers) from the pore water-mineral interface by the ions coming from the electrolyte. Indeed, in the Coulombic field created by the charge separation previously discussed, anions and cations of the bulk pore water are attracted or repelled depending on the sign of the charge they carry. It results in the formation of a diffuse layer of counterions (Figure 2) in which the ionic concentrations obey to Boltzman statistics. The net charge density of the electrical diffuse layer Q_s is such that at equilibrium $Q_0 + Q_\beta + Q_s = 0$ (global electroneutrality) and the electrical potential decreases exponentially from the pore

water-mineral interface with a characteristic length scale called the Debye length.

[13] When a fluid flows inside the connected pore volume, it drags part of the net charge Q_S of the electrical diffuse layer. This creates, at the macroscopic scale of the representative elementary volume, a net current density \mathbf{j}_S (see Appendix A), which is the source for the electric field observed in the whole space. The ζ potential entering into equation (A3) (Appendix A) is the electrical potential of the electrical triple layer at the hydrodynamic surface where the velocity of the pore fluid equals zero (skin effect). *Revil and Leroy* [2001] have shown that the ζ potential can be considered as the electrical potential at the interface between the diffuse layer and the Stern layer. In addition, it was shown that the Stern layer is the locus of a Joule dissipation phenomenon called surface conductivity. Combining the model of *Revil and Leroy* [2001] with the definition of the sensitivity coefficient C' given in Appendix A yields:

$$C' \equiv \left(\frac{\partial \phi}{\partial h} \right)_{j=0} = \frac{\varepsilon_f \rho_f g \zeta}{\eta_f \sigma_f H(\xi)}, \quad (2)$$

where ε_f and ρ_f represent the dielectric constant and bulk density of the pore water, respectively, σ_f and η_f represent the electrical conductivity and dynamic viscosity of the pore water, respectively, $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$ is the gravity acceleration, ζ is the ζ potential described above, and $H(\xi)$ arises directly from the description of the electrical conductivity σ of porous media, which is given by:

$$\sigma = \frac{\sigma_f}{F} H(\xi), \quad (3)$$

where $F = \phi^{-m}$ is the electrical formation factor (fraction), ϕ is the connected porosity (fraction), m is called the electrical cementation exponent (dimensionless), ξ is the ratio between surface (σ_s) to pore fluid (σ_f) electrical conductivity $\xi \equiv \sigma_s / \sigma_f$ (ξ is sometimes called the Dukhin's number [e.g., *Szymczyk et al.*, 1999]), $\sigma_s = 4\Sigma_s d$ is the surface conductivity (in S m^{-1}), d is the mean grain diameter and Σ_s is the specific surface conductivity expressed in Siemens [*Revil et al.*, 1998; *Revil and Leroy*, 2001]. In granular materials, the application of the differential effective medium theory yields expressions for the function $H(\xi)$, which depends only on the Dukhin's number ξ and on the formation factor F [*Revil et al.*, 2002b, and reference therein]. According to *Revil et al.* [2002b], $H(\xi)$ obeys the following bounds $F \sigma_s / \sigma_f \leq H(\xi) \leq 1$ (for clay-free rocks or soils, we recover the classical law $\sigma = \sigma_f / F$). The use of these bounds yields the following new bounds for the coupling term C' :

$$\frac{\varepsilon_f \rho_f g \zeta}{\eta_f F \sigma_s} \leq C' \leq \frac{\varepsilon_f \rho_f g \zeta}{\eta_f \sigma_f}. \quad (4)$$

The right-hand side of the inequality holds at high pore fluid ionic strength (saline groundwaters) or in clay-free porous rocks. This bound is characterized by $\sigma_f \gg \sigma_s$. It corresponds to the well-known Helmholtz-Smoluchowski formula [e.g., *Lorne et al.*, 1999; *Pengra et al.*, 1999]. In this limit, the coupling coefficient is independent of the

texture of the porous material as long as the permeability is of course large enough to allow pore water to flow through the porous material. Mention should be made that this limit can be used in many aquifers and in the case studies to follow (section 5). In this case, the coupling coefficient is independent of the scale of measurement.

[14] The left-hand side of the inequality holds for fresh groundwater in porous materials for which surface conductivity is strong (e.g., clayey materials) or when $\sigma_f \ll \sigma_s$. We observe that according to the fact that generally $\zeta < 0$ [see *Lorne et al.*, 1999; *Pengra et al.*, 1999; *Revil and Leroy*, 2001], the coupling coefficient C' is generally negative in agreement with field observations as shown in section 4 (note a confusion of sign in the way *Fournier* [1989] defined his coupling coefficient). However, in some particular conditions of pore water chemistry and for some minerals, the sign of the ζ potential can be positive [e.g., *Ishido and Mizutani*, 1981] and thus the coupling coefficient C' can also be positive.

[15] Calculating the electrokinetic coupling term C' requires the determination of the ζ potential, surface conductivity, and porosity if surface conductivity cannot be neglected. An evaluation of the intensity of C' can be done using the following set of parameters, which are typical of some common fresh groundwaters in low-clay environment and using the left-hand side of (4) $\varepsilon_f \approx 80 \varepsilon_0$ ($\varepsilon_0 = 8.84 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$), $\rho_f = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, $\sigma_f = 2 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$, $\eta_f = 8.8 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and $\zeta = -0.030 \text{ V}$ (-30 mV) [*Revil and Leroy*, 2001]. This yields $C' \approx -10 \text{ mV m}^{-1}$. This would yield strong self-potential signals. When surface conduction dominates (e.g., in clay-rich environments), the following parameters associated with shaley sands with smectite ($\zeta = -0.03 \text{ V}$ (-30 mV), $F = 20$, and $\sigma_s = 0.1 \text{ S m}^{-1}$) leads to $C' \approx -0.1 \text{ mV m}^{-1}$ and therefore weak self-potential signals. Therefore the presence of a high proportion of clay with high cation exchange capacity (and therefore high surface conductivity) decreases sharply the value of the electrokinetic coupling coefficient. A clayey aquitard cannot develop strong self-potential signals. This explains the sharp reductions of the electrokinetic signals in presence of clays noticed in the literature on the basis of laboratory data and field observations [e.g., *Bogoslovski and Ogilvy*, 1973].

[16] Measured values of the electrokinetic coupling coefficient of various consolidated and unconsolidated porous materials are reported in Figure 3. Note the inverse relationship between the coupling coefficient and the electrical conductivity of the groundwater over more than three orders of magnitudes. A log-log correlation yields $\text{Log}_{10} C' = 1.088 - 1.091 \text{ Log}_{10} \sigma_f$ or $\text{Log}_{10} C' = -0.921 - 1.091 \text{ Log}_{10} \sigma_f$ ($r = 0.987$) where σ_f is expressed in S m^{-1} . For typical groundwater conductivity, C' lies between -1 mV m^{-1} and -15 mV m^{-1} . This range of values is in good agreement with the field observations discussed in section 5. Therefore, using this trend the coupling term can be determined only from the electrical conductivity of the groundwater, which is easy to measure in the field.

3.2. Sensitivity of the Method Under Field Conditions

[17] Self-potential measurements are actually simple, rapid, and cheap to perform under field conditions. They require only a high-impedance millivoltmeter, insulated

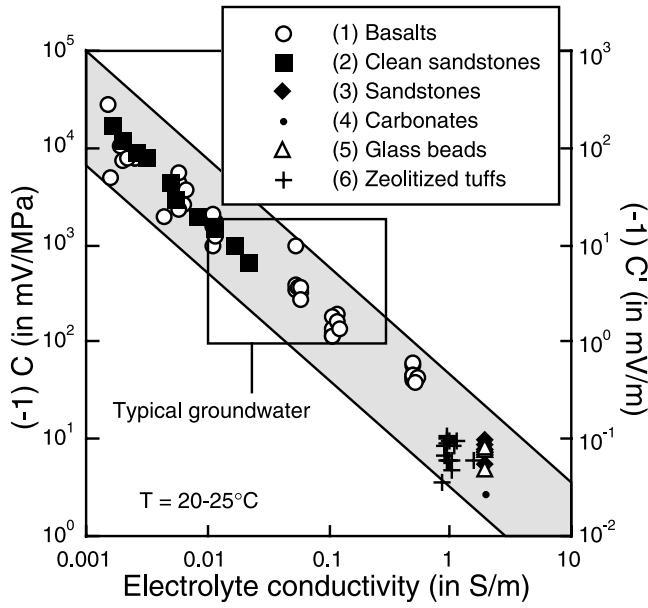


Figure 3. Electrokinetic coupling coefficient versus pore water electrical conductivity for various types of rocks in the pH range 5.6–7 (except for the carbonates). The data correspond to (1) crushed oceanic basalts (A. Revil and D. Hermitte, unpublished work, 2001), (2) crushed Fontainebleau sandstones (from Lorne *et al.* [1999]), (3) clayey sandstones (from Pengra *et al.* [1999]), (4) carbonates (from Pengra *et al.* [1999]), (5) glass beads (from Pengra *et al.* [1999]), and (6) consolidated zeolitized volcanoclastic rock samples [Revil *et al.*, 2002b]. A total of 83 measurements are reported. The relationship between C' and C is given by equation (A8). Log-log correlations are given in the main text.

single-conductor wire (preferentially protected against electromagnetic induction effects), and a set of nonpolarizable electrodes like Pb/PbCl₂ electrodes. Fabrication, design, and electrochemistry of these electrodes are described by Petiau [2000], for example. Methodologies related to field measurements and reduction of noise associated with man-made structures are given by Corwin and Hoover [1979], Perrier *et al.* [1997], and Perrier and Morat [2000]. In the case of classical self-potential mapping, an electrode is used as reference and another electrode is moved at each measurement station to scan the electrical potential at the ground surface. At each station, a small hole (~10 cm deep) is drilled in the ground and filled with salty water saturated bentonite to improve electrical contact between the electrode and the ground. If a reading is not stable, which can be the case in presence of a high contact resistance within the ground, measurements are discontinued at that station. The choice of a reference station for a self-potential survey is extremely important and great care has to be taken about the absence of electrical noise around the reference station. A more reliable way to proceed, especially to recognize electrical noise, is to establish on the ground surface a network of nonpolarizable electrodes with several base stations. For example, Weigel [1987] used a network of electrodes (up to 216) with a computer-controlled recording system measuring at regular time intervals the electrical

potential drop between each electrode of the network and a set of electrodes taken as references.

[18] During self-potential monitoring operations, the main possible measurement errors arise from (1) electrode instability due to aging or chemical contamination and (2) telluric currents. The electrodes designed by Petiau [2000] are extremely stable even to perform monitoring operations over several years [Trique *et al.*, 1999]. Telluric currents result from temporal variations of the earth's magnetic field, which induce an electrical current density in the ground. The fluctuation of the induced electrical field can range in duration from few milliseconds to decades and can produce electrical field gradients of several tens to hundreds of millivolts per kilometer over highly resistive areas. Therefore self-potential measurements recorded over a long period of time and over an extended area (>1 km) require corrections for telluric currents. Note that similar electrical currents are produced in industrial areas by a number of sources (e.g., power lines generate self-potential peaks, which are sometimes >100 mV). Corrections can be accomplished, for example, by filtering the self-potential measurements with specific filters based on the magnetic variations recorded with a magnetometer and a reference station for the self-potential survey. Kawakami and Takasugi [1994] have shown that such a procedure reduced the noise due to telluric currents from 30 mV to 3 mV.

[19] For short-time monitoring field surveys (few days) and small scale operations (<1 km), the sensitivity of self-potential measurements can be very good (few tenth of millivolts). For example, Revil *et al.* [2002a] monitored the fluctuations of the piezometric head around a ditch during a water infiltration experiment. They showed that the sensitivity of the electrodes to self-potential variations was ~0.2 mV. Therefore self-potential signals recorded over time show extremely high sensitivity to hydraulic head variations.

[20] In summary, the flow of groundwater in the subsurface generates a substantial electrical field, which can be recorded at the ground surface. Nowadays measurements of these signals can be performed with cheap and very stable nonpolarizing electrodes and a network of electrodes with a computer-controlled monitoring acquisition system can be used for such a purpose. This also means that, with an important number of sensors, there is enough information to invert the electrical field in order to determine the distribution of the fluid pressure in the subsurface as shown in section 4.

4. Water Table Depth and Shape

[21] We discuss in this section three methods to determine the depth and shape of the water table from self-potential signals. There are the semiempirical relationship already discussed briefly in section 2, a tomographic algorithm based on an extension of the work of Birch [1998], and an inversion scheme of the self-potential data using the Simplex algorithm.

4.1. Semiempirical Approach

[22] As shown in section 2, the application of the semiempirical approach yields,

$$\varphi(P) = (h - h_0)K, \quad (5)$$

or $\varphi(P) = -K(e - h) + \varphi_0$ in the case study shown in Figure 1b where $(e - h)$ represents the depth of the water table below the observation station P . In this situation, the self-potential signal depends linearly on the depth of the water table. A similar empirical equation was derived by *Zablocki* [1978] and *Jackson and Kauahikaua* [1987] and used in several studies to determine the depth of the water table [see *Aubert et al.*, 1993; *Aubert and Atangana*, 1996; *Boubekraoui et al.*, 1998]. In our notations, the equation used by *Jackson and Kauahikaua* [1987] and *Aubert and Atangana* [1996] is written as $(e - h) = -\varphi(P)/K + (e - h_0)$, where $(e - h)$ represents the thickness of the water table below the observation station P , $(e - h_0)$ is the thickness of the vadose zone below the reference station. *Aubert and Atangana* [1996] reported several field studies where K is in the range $-(1.7-4)$ mV m⁻¹. This equation is similar to our relationship. However, the equation used by *Jackson and Kauahikaua* [1987] was based on completely different assumptions. They wrote “We believe, along with *Zablocki* [1978], that the regional pattern of self-potential is more directly related to the distance at which water can percolate vertically through the vadose zone before reaching the water table than it is to topography”. In some conditions, percolation of water in the vadose zone can produce measurable self-potential signals. Such type of percolation produces a negative self-potential anomaly if the self-potential reference is taken at the outcropping of the water table. However, this transient mechanism cannot explain the polarity of the self-potential anomaly discussed for example later in section 5.1. The advantages of the semiempirical approach is that it is simple and easily applicable to 3-D cases.

4.2. Tomographic Algorithm

[23] Equation (1) indicates that the water table behaves as a sum of dipoles, each dipole with a strength proportional to the piezometric head. Therefore it should be possible, in principle, to deconvolute the self-potential signal recorded at the ground surface to find the location of these dipoles in the ground. For a 2-D profile, the electrical potential at the point $P(x, z = e)$ located at the ground surface is given from (1) by:

$$\varphi(P) = \frac{C'}{4\pi} \int_0^L (h(\xi) - h_0) \left(\frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}}{r^2} \right) d\xi, \quad (6)$$

$$\varphi(P) = \frac{C'}{4\pi} \int_0^L (h - h_0) \left(\frac{(x - \xi) \sin \theta + (z - h) \cos \theta}{(x - \xi)^2 + (z - h)^2} \right) d\xi, \quad (7)$$

where $z(x)$ represents the ground surface topography from a reference level, h_0 is the hydraulic head at the outcropping of the water table (base level, see Figure 1), ξ represents the curvilinear coordinate along the piezometric line (for 2-D cases), and θ is the slope of the water table at the source point $M(\xi, h)$ (Figure 1). Discretization of (7) yields:

$$\varphi(P) = \sum_{q=1}^Q I_1(x - x_q, e - h_q) \Gamma_{1,q} + I_2(x - x_q, e - h_q) \Gamma_{2,q}, \quad (8)$$

$$I_1(x - x_q, e - h_q) \equiv \frac{(x - x_q)}{(x - x_q)^2 + (e - h_q)^2}, \quad (9)$$

$$I_2(x - x_q, e - h_q) \equiv \frac{(e - h_q)}{(x - x_q)^2 + (e - h_q)^2}, \quad (10)$$

$$\Gamma_{1,q} \equiv [C' \sin \theta_q (h_q - h_0) \Delta \xi] / 4\pi, \quad (11)$$

$$\Gamma_{2,q} \equiv [C' \cos \theta_q (h_q - h_0) \Delta \xi] / 4\pi, \quad (12)$$

where I_1 and I_2 represent the two scanning functions (in the terminology used by *Patella* [1997a, 1997b]) corresponding to the horizontal and vertical components of a dipole located at the source point $M(x_q, h_q)$, respectively, and $\Gamma_{1,q}$ and $\Gamma_{2,q}$ correspond the two components (x - and z -component, respectively) of the dipolar source q . We define two normalized cross-correlation integrals,

$$\eta_1(x_q, z_q) \equiv C_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x, e) I_1[x - x_q, e - h_q] dx, \quad (13)$$

$$\eta_2(x_q, z_q) \equiv C_2 \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x, e) I_2[x - x_q, e - h_q] dx, \quad (14)$$

$$C_1 \equiv \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^2(x, e) dx \int_{-\infty}^{+\infty} I_1^2[x - x_q, e - h_q] dx \right]^{-1/2}, \quad (15)$$

$$C_2 \equiv \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^2(x, e) dx \int_{-\infty}^{+\infty} I_2^2[x - x_q, e - h_q] dx \right]^{1/2}, \quad (16)$$

where C_1 and C_2 are the two normalizing factors. The distributions $\eta_1(x_q, h_q)$ and $\eta_2(x_q, h_q)$ correspond to the occurrence probability of finding an horizontal dipole or a vertical dipole, respectively, at point (x_q, h_q) . Their signs depend on the orientation of the dipoles. If the slope of the water table is not too high (say $<15^\circ$, $\sin \theta \sim 0$), the self-potential is approximated by:

$$\varphi(P) \approx \sum_{q=1}^Q I_2(x - x_q, e - h_q) \Gamma_{2,q}. \quad (17)$$

Equation (17) is equivalent to retaining only the vertical contribution of each elementary dipole only. As the intensity of the dipole moment is proportional to the hydraulic difference $(h - h_0)$, we define a new distribution,

$$\alpha(x_q, z_q) \cong \eta_2(x_q, z_q) / (h_q - h_0). \quad (18)$$

The $\alpha(x_q, h_q)$ (expressed in m⁻¹) values are contoured to provide a tomographic image of the location of the water table as isovalues of $\alpha(x_q, h_q)$ represent potential locations of the water table. To reduce the nonuniqueness of the problem, it is enough to know the water table at a given location (in a piezometer) to determine the water table everywhere assuming that the electrokinetic conversion factor is homogeneous in the investigated area.

[24] The previous approach is relatively similar to that used by *Birch* [1998] except that we have normalized the cross-correlation integral by C_1 . In Figure 4, we have tested the influence of this normalization. The normalization by C_1

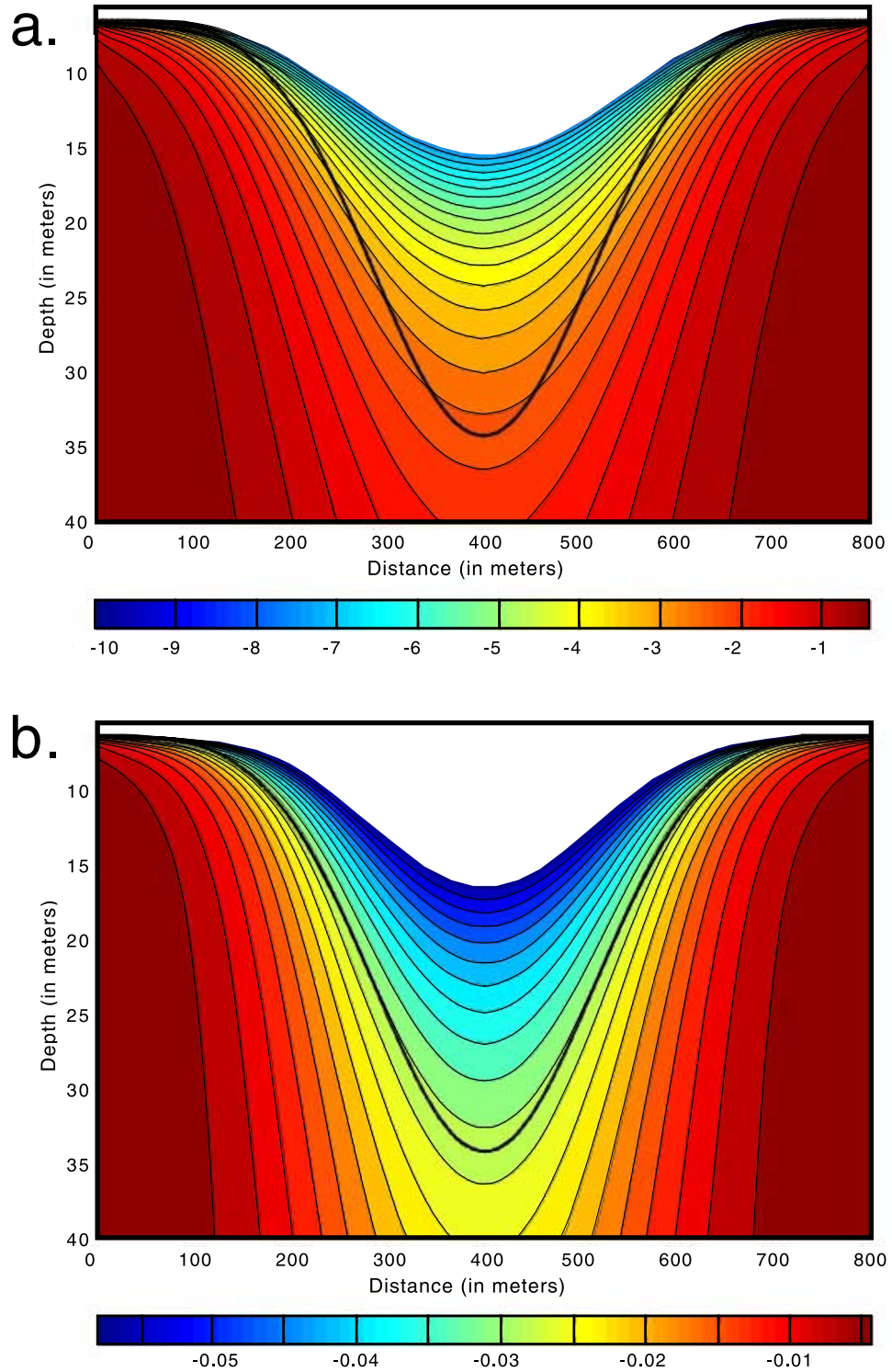


Figure 4. Determination of the position of the water table using the tomographic algorithm discussed in the main text. The thick plain line indicates the position of the water table used in the forward problem (we used a Gaussian distribution in these synthetic cases). (a) Use of the Birch's algorithm [Birch, 1998]. (b) Use of the model developed in the main text. The isovalues of $\alpha(x_q, h_q)$ (expressed in m^{-1}) are contoured.

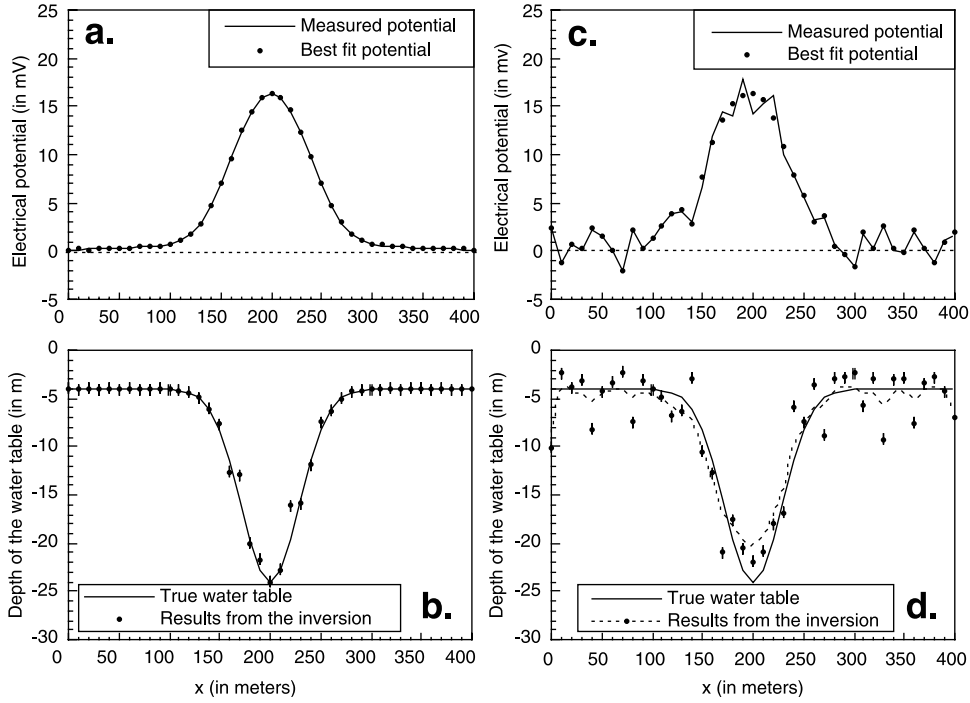


Figure 5. Determination of the position of the water table using the Simplex algorithm and a synthetic water table determined from a Gaussian distribution. (a and b) Synthetic case without noise ($C' = -5 \text{ mV m}^{-1}$ in the forward problem and $C' = -5.2 \text{ mV m}^{-1}$ at the end of the inversion). (c and d) Synthetic case with a white noise added to the data (one third of the amplitude of the main signal). The dashed line represents a smooth fit of the output data points resulting from the Simplex algorithm.

improves clearly the tomographic algorithm by comparison with that proposed by *Birch* [1998]. The value of the coupling coefficient can be found by trial-and-error substitution of a series of values C' in order to fit the self-potential profile (a Simplex algorithm can be used for this purpose). A similar algorithm is developed in Appendix B using the electrical field rather than the self-potential distribution at the ground surface. Note that the equations are slightly more complex, but the electrical field, unlike the electrical potential, is free from any additive constant. The use of this algorithm is very rapid (less than 10 s using a desktop computer for all the examples discussed in this paper).

4.3. Use of the Simplex Algorithm

[25] The previous approach is valid under the assumption that the slope of the water table is $<15^\circ$. We propose in this section the use of another algorithm, namely the Simplex algorithm [*Nedler and Mead*, 1965; *Caceci and Cacheris*, 1984], to reconstruct the depth and the shape of the water table avoiding the previous assumption. We assume that either the electrokinetic coupling coefficient C' or the position of the water table at a given location is known to remove nonuniqueness of the solution. The Simplex algorithm is capable of computing the parameters values that best fit a particular set of N data points given an analytical function with any number of variables and parameters. It is used here to minimize the following cost or residue function,

$$\mathcal{R} \equiv \sum_{i=1}^N \omega_i (\varphi_i - \varphi'_i)^2, \quad (19)$$

using the least squares criterion and where φ_i represents the measured electrical potential at the ground surface at point i , φ'_i represents the computed value of the electrical potential at the same point using (1) for the forward problem, and ω_i represents a statistical weight given to each data point depending for example about the quality of the record at this station determined, for example, by the standard deviation of a series of measurements. We use $\omega_i = 1$ in the remaining of the analysis. The parameters that we wish to optimize are the piezometric heads, h_q , the slopes θ_q , and the electrokinetic coupling coefficient C' arising in equations (8) to (12) and we choose to fix h_0 to constrain the solution. Note that h_q and θ_q are not independent parameters but different tests of the proposed method show that it is better to perform the inversion on both h_q and θ_q . The best values of these parameters lies at the minimum of the function \mathcal{R} . In other words, we optimize the position and the shape of the water table by minimizing the cost function between the measured self-potential profile and that determined in the forward problem using equation (1) (or its discretized version, equation 8). The minimum of this cost function is here determined using the algorithm “Simp” proposed by *Caceci and Cacheris* [1984]. The a priori model to initiate the inversion scheme is obtained using the semiempirical approach defined in section 4.1.

[26] Computations with synthetic cases are shown in Figure 5. Note that the algorithm is relatively insensitive to the addition of a white noise to the data. Such contamination comes from heterogeneity in the ground [e.g., *Weigel*, 1987; *Revil et al.*, 2002a]. This is true as long as the strength of this noise remains smaller than the main signal. In practice, it is better to filter first the measurements

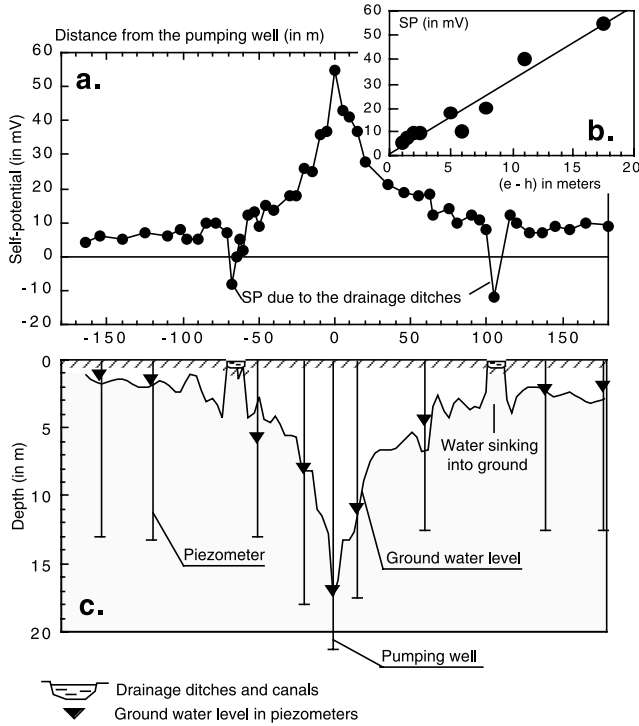


Figure 6. Self-potential signals associated with a pumping well. (a) Distribution of the self-potential anomaly. (b) Relationship between the self-potential and the depth of the water table ($e-h$) at each piezometer. The linear trend yields $K = -3.2 \text{ mV m}^{-1}$. (c) Position of the piezometers, position of the water table (solid triangles) determined by the water level in the boreholes, and position of the water table (solid line) from the semiempirical approach derived in the main text. The data are from *Bogoslovski and Ogilvy* [1973].

before to invert them. All the 2-D inversion we performed take less than few minutes using a desktop computer. In all the cases tested (including that shown in the next section), we found a very good convergence of the method as long as the sampling of the self-potential is wide enough to avoid truncature effects at the ends of the profile (which is true for all methods). The algorithm can easily handle the presence of topography as shown in section 5.2.

5. Application to Field Data

5.1. Application to Pumping Well Data

[27] We apply here the three methods described in section 4 to the interpretation of the self-potential signals associated with the drainage of water in the vicinity of a pumping well. Such a drainage is responsible for a depression cone of the water table due to decrease of the pore fluid pressure in the vicinity of the borehole as shown in Figure 1b. The actual geometry of this cone depends strongly on the distribution of the hydraulic conductivity of the formations around the borehole.

[28] It was observed by *Bogoslovski and Ogilvy* [1973] that a positive electrical self-potential signal is generated at the ground surface in response to steady state pumping (Figure 6a). The polarity of the self-potential signal reported in Figure 6 is consistent with the sign of the hydraulic head

change ($h_0 - h$) and the use of (1) for the forward modeling of the self-potential signal. Figure 6 shows that the shape of this self-potential anomaly depends closely on the shape of the depression cone of the hydraulic head around the pumping well. However, the observations made by *Bogoslovski and Ogilvy* [1973] remained ignored for a long time due to the lack of inverse techniques to interpret self-potential signals.

[29] Figure 6b shows that the self-potential signal is proportional to the depth of the water table. As discussed in section 3, we assume homogeneity of the coupling term C' . Indeed, this assumption is usually valid in soils where the coupling term is given by the Helmholtz-Smoluchowski equation, that is when the electrical conductivity of the soil grain surfaces do not contribute to C' . Application of the semiempirical approach of section 4b is shown in Figure 6c. It yields to a surprisingly good estimation of the depth and shape of the water table with $K = -3.2 \text{ mV m}^{-1}$.

[30] Application of the tomographic algorithm to the self-potential data shown in Figure 6 is given in Figure 7. The algorithm provides a set of possible water table shapes. Nonuniqueness of the problem is removed if one knows the water level at one location, in the pumping well for example. Using this information, the water table is determined everywhere and represented as a bold line in Figure 7b. There is a relatively good agreement between the predictions of our algorithm (bold line) and the water table delineated from the water level observed in the piezometers located around the pumping well (solid circles). Results from the Simplex algorithm are shown in Figure 8. Using $e - h_0 = 0.5 \text{ m}$ for the depth of the water table in the reference state, the Simplex algorithm yields $C' \approx -14.2 \text{ mV m}^{-1}$, which values ranges in the upper limit of values shown in Figure 3. There is a good agreement between the shape of the water table determined from the Simplex algorithm and that observed in the piezometers.

5.2. Application to Volcanic Data

[31] We apply now the various methods described in section 4 to the data collected by *Jackson and Kauahikaua* [1987] over a profile >40 km long down the slope of Kilauea volcano (Figure 9). We take the self-potential reference at the sea level. Application of the semiempirical relationship yields $\varphi(P) = hK$ using $h_0 = 0$ here (reference level taken at the seafloor). Two boreholes (see locations in Figures 9) are used to constrain the water level estimate. Agreement between the water table determined from the semiempirical approach and the self-potential data and the water level determined in the two boreholes is achieved using $K = -1.4 \text{ mV m}^{-1}$ for the entire profile (Figure 9). In addition, we have also determined the shape of the water table from the tomographic algorithm described in section 4.2. The results are shown in Figure 10. Results from the Simplex algorithm are shown in Figure 11. The optimized value of the coupling coefficient is $C' = -9.4 \text{ mV m}^{-1}$.

[32] How does the previous values of C' compare with laboratory measurements performed with consolidated volcanic rocks? *Jouniaux et al.* [2000] have determined from controlled laboratory experiments the electrokinetic coupling coefficient of volcanic rock samples. They used eleven consolidated samples coming from five volcanic deposits of the different evolutionary stages of Mount Pelée volcano. They conclude by stating that the electrokinetic

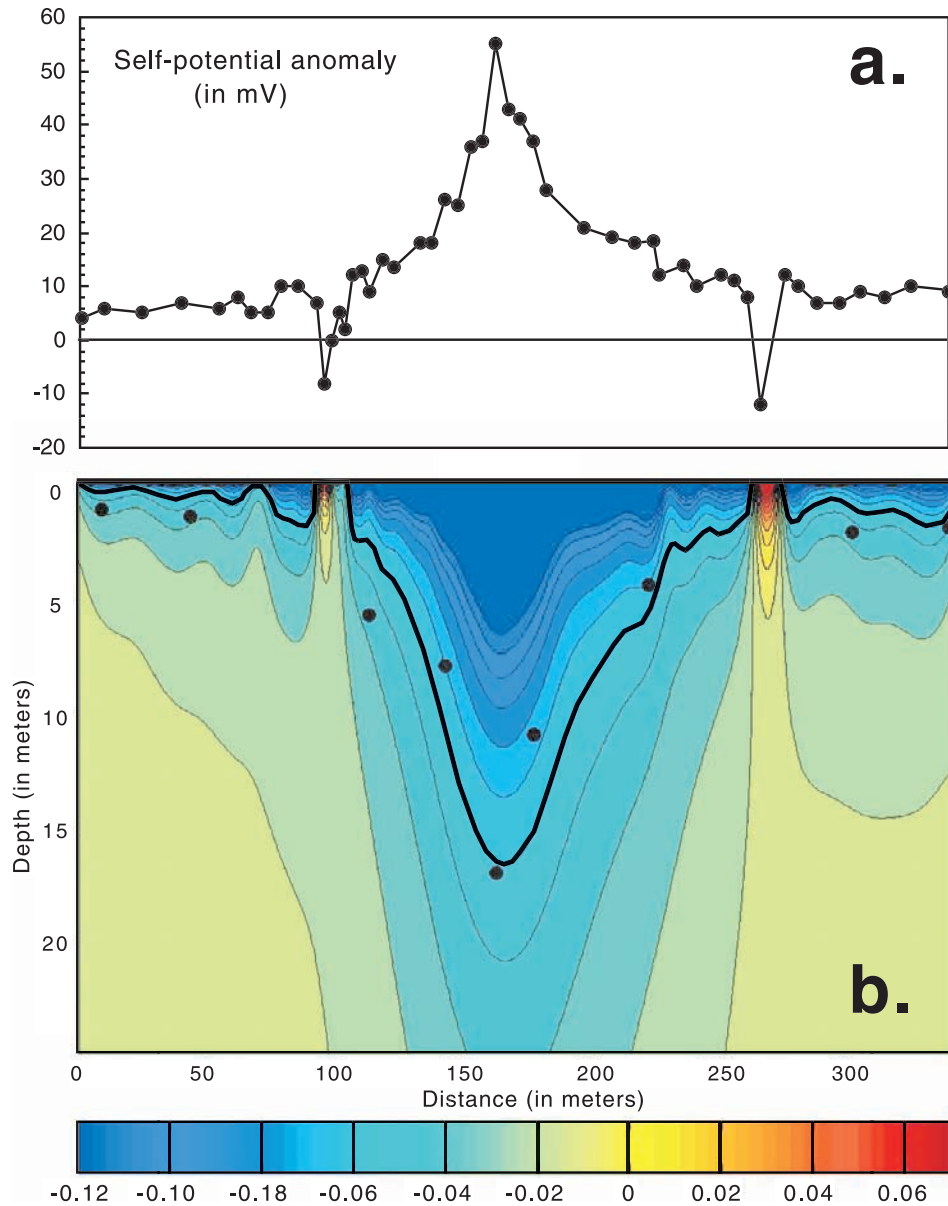


Figure 7. Determination of the depth of the water table from the tomographic algorithm. (a) Self-potential signal. (b) Application of the tomographic algorithm, which is an extension of that proposed by Birch [1998]. The isovalues of $\alpha(x_q, h_q)$ (expressed in m^{-1}) are contoured and represents the potential locations of the water table. The solid circles correspond to the hydraulic heads observed in the piezometers disposed around the pumping well. Note the relative good agreement between that predicted from the self-potential despite the fact that the geometry of the problem is not 2-D and the fact that the slope of the water table is not small.

coupling coefficient C ranges from -25 to -406 mV MPa^{-1} in the field accounting for ionic strength and pH of the natural groundwater at this volcano. This yields $C' = C \rho_f g$ (Appendix A) in the range -0.3 to -4.1 mV m^{-1} . Therefore the values determined from our analysis are consistent with these experimental values.

5.3. Comparison of the Different Approaches and Future Trends

[33] The semiempirical approach is the fastest of the three methods presented above. However, the coupling coefficient entering the linear relationship between the self-

potential signal and the depth of the water table should be considered here as an empirical constant. Its advantage is its simplicity and to the fact that this method can be directly applied to 3-D cases.

[34] The tomographic algorithm discussed in section 4.2 is relatively rapid, but is limited to 2-D cases with small slope of the water table. The Simplex algorithm is the slowest method in terms of CPU time, but it is also the most rigorous method of inversion of the shape and depth of the water table using (1) with no assumptions made regarding the slope of the water table. However, the use of the Simplex algorithm appears maybe not the best way to

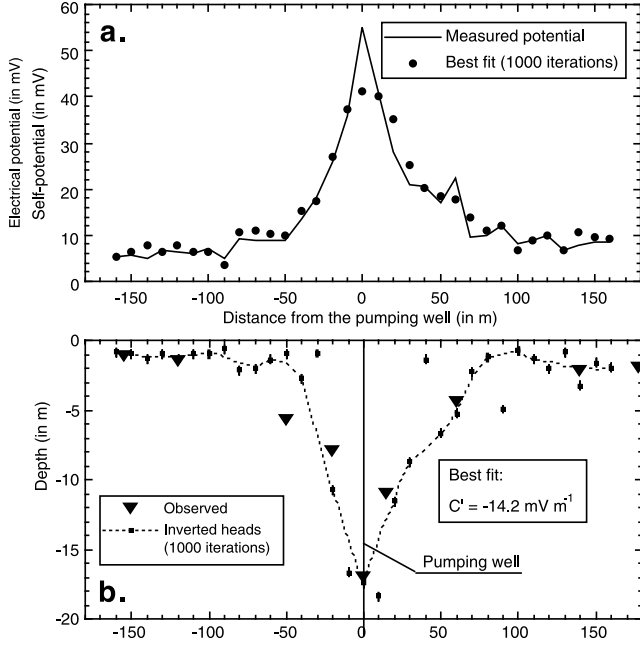


Figure 8. Determination of the position of the water table using the Simplex algorithm to perform a best fit with the self-potential profile (duration of the computation 22 s, 1000 iterations). Note that the two small negative anomalies relative to infiltration from the drainage ditches have been removed from the self-potential distribution prior to the inversion. The dashed line in Figure 8b represents a smooth of the water table from the data points inverted using the Simplex algorithm and equation (1).

envision 3-D modeling. Next steps will consist in extending the electrography to 3-D cases including electrical resistivity contrasts in the inversion. This would require a robust and efficient inversion algorithm like the one proposed by *Tarantola and Valette* [1982] and based on generalized least squares minimization criteria and finite element or finite difference methods to address the forward problem.

6. Concluding Statements

[35] Electrokinetic coupling associated with groundwater flow is responsible for the formation of an electrical source current, which in turn generates an electromagnetic signal around the hydraulic source body. The resulting dipolar moment is usually positive in the groundwater flow direction. Spatial or temporal variation of the piezometric head is responsible for the generation of an electric potential distribution through this mechanism. This electrical field can be recorded at the ground surface using a set of nonpolarizable electrodes. The electrical potential recorded at the ground surface amounts usually tens to hundreds of millivolts. The electrokinetic coupling term entering this problem lies generally in the range -1 mV to -15 mV per meter of hydraulic head. Inversion of self-potential anomalies leads to the reconstruction of the water table depth and shape using either a semiempirical approach or a dedicated tomographic algorithm. Nonuniqueness of the problem is removed if one knows the electrokinetic coupling coefficient (from laboratory measurements or groundwater elec-

trical conductivity) or the hydraulic head in a borehole, which can be the pumping well in absence of strong oxidoreduction processes. Many applications of this work can be envisioned concerning the study of the static or dynamic configuration of the water table from the analysis of the self-potential signals. Examples of these applications will be provided in future works.

Appendix A

[36] We consider a water-saturated porous volume Ω_0 (Figure 1), isotropic and possibly inhomogeneous. When fluid flows through a water-saturated porous rock, electric and hydraulic processes are coupled through the following macroscopic constitutive equations operating at the scale of a representative elementary volume [e.g., *Ishido and Mizutani*, 1981; *Pengra et al.*, 1999; *Revil et al.*, 1999b, and reference therein]:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} - \ell (\nabla p - \rho_f \mathbf{g}), \quad (\text{A1})$$

$$\mathbf{u} = \ell \mathbf{E} - \frac{k}{\eta_f} (\nabla p - \rho_f \mathbf{g}), \quad (\text{A2})$$

$$\ell = -\frac{\varepsilon_f \zeta}{\eta_f F}, \quad (\text{A3})$$

$$C \equiv \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_{j=0} = -\ell / \sigma, \quad (\text{A4})$$

where \mathbf{j} is the electrical current density at the scale of the representative porous volume (in A m^{-2}), \mathbf{u} is the

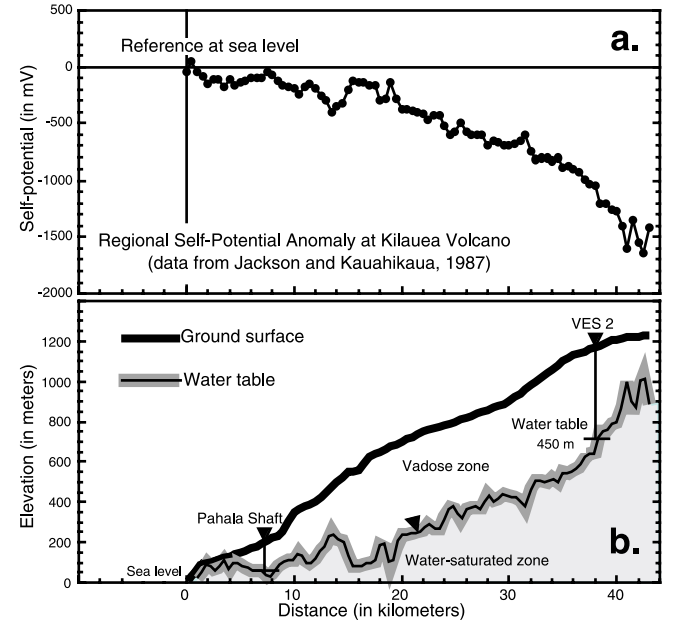


Figure 9. Application of the semiempirical approach developed in the main text to the determination of the water table in a volcanic context. There is a good agreement between the water table determined from the self-potential field and the semiempirical equation developed in the main text and that observed in the two available boreholes as shown in the cross section (field data are from *Jackson and Kauahikaua* [1987]). We use $C' = -1.4 \text{ mV m}^{-1}$ for the entire profile.

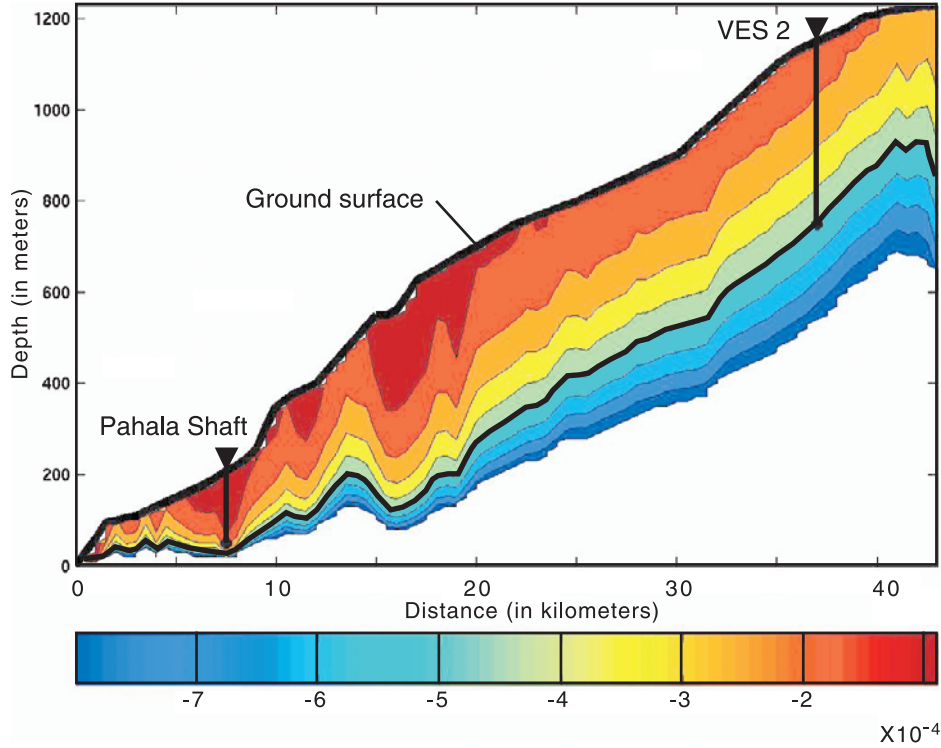


Figure 10. Application of tomographic algorithm developed in the main text to the determination of the water table from the data shown in Figure 7. The two vertical lines with the solid circles at the end correspond to the two boreholes with the position of the piezometric head. The isovalues of $\alpha(x_q, h_q)$ (expressed in m^{-1}) are contoured and represent the potential locations of the water table. The black line below the ground surface corresponds to the location of the water table determined using the VES-2 borehole.

volumetric fluid flux (in m s^{-1}) (Darcy velocity), $\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \partial\mathbf{A}/\partial t$ is the electric field (in V m^{-1}) (φ is the electrical potential and \mathbf{A} is the magnetic potential vector), p is the pore fluid pressure (in Pa), \mathbf{g} is the gravity acceleration vector (in m s^{-2}), σ and k are the electrical conductivity (in S m^{-1}) and intrinsic permeability (in m^2) of the porous material, respectively, ε_f is the dielectric constant of the groundwater (in F m^{-1}), ρ_f and η_f are the density (in kg m^{-3}) and the dynamic shear viscosity of the groundwater (in Pa s), and ℓ is a coupling term (in $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) between the generalized Darcy and Ohm's equations, and C (in V Pa^{-1}) is the streaming potential coupling coefficient. The parameter ζ (in V) entering into the determination of the coupling coefficient ℓ is the so-called “zeta potential” (see section 3). The term F is the (dimensionless) electrical formation factor arising in the theoretical description of the electrical conductivity of porous media.

[37] When looking closely at equations (A1) and (A2), it can be shown that the second equation can be safely decoupled from the first equation if the only component of the electrical field is that produced through the electrokinetic coupling [e.g., Sill, 1983; Ishido, 1989; Revil et al., 1999b, section 3.1]. Using this approximation, we recover the classical Darcy equation:

$$\mathbf{u} \approx -\frac{k}{\eta_f} (\nabla p - \rho_f \mathbf{g}) = -K \nabla h. \quad (\text{A5})$$

where K is here the hydraulic conductivity (in m s^{-1}), which is related to the intrinsic permeability through $K \equiv k(\rho_f/\eta_f)$,

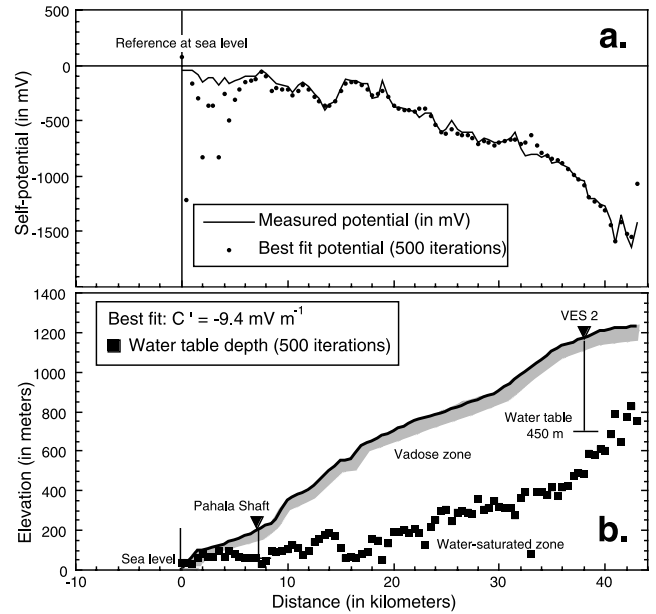


Figure 11. Application of the Simplex algorithm to the self-potential signal measured on the Kilauea volcano. A best fit of the recorded self-potential signal is performed using the Simplex algorithm to constrain from equation (1) the best shape of the water table. The computation is performed using $h_0 = 0$, i.e., the reference station is located at the sea level (computation time < 2 min, 500 iterations). The information relative to position of the water level in the two boreholes is not used in the inversion.

and h is the piezometric head (in m). We consider very simple hydraulic situations below.

[38] We consider now a piecewise uniform conducting space comprising regions Ω_i with constant electrical conductivities σ_i where $i = 0, 1, 2, 3, \dots$. The region Ω_0 , confined by the surface $\partial\Omega$, represents the porous volume in which fluid flow takes place. Fluid flow is responsible for a dipolar charge separation through electrokinetic coupling (section 3). This yields a volume distribution of current dipole moment inside the source region Ω_0 pointing in the direction of groundwater flow. According to equations (A1) to (A4), the source volume Ω_0 contains a source of electrical current \mathbf{j}_S and the total electrical current density is therefore given by:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} + \mathbf{j}_S, \quad (\text{A6})$$

$$\mathbf{j}_S \equiv \frac{\nu_f \ell}{k} (\rho_f \mathbf{u}) = \sigma_0 \nabla (C' h), \quad (\text{A7})$$

$$C' \equiv \left(\frac{\partial \varphi}{\partial h} \right)_{\mathbf{j}=0} = C \rho_f g, \quad (\text{A8})$$

where $\nu_f \equiv \eta_f / \rho_f$ is the kinematic viscosity of the pore water, C' (in V m^{-1}) defines the electrokinetic coupling coefficient associated with variations of the hydraulic head, $\nabla \cdot \mathbf{j}_S$ corresponds to the volume density of the distribution of current source in Ω_0 , and σ_0 is the electrical conductivity of the source volume Ω_0 taken here as constant ($\sigma = \sigma_0$ only in the source volume and $\mathbf{j}_S = 0$ outside Ω_0). The coefficient C' describe the sensitivity of the produced electrical field associated with a variation of the hydraulic head.

[39] The Maxwell equations in an homogeneous piece of porous material at rest are:

$$\epsilon \nabla \cdot \mathbf{E} = \rho, \quad (\text{A9})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = 0, \quad (\text{A10})$$

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} + \mathbf{j}_S, \quad (\text{A11})$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \epsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mathbf{j}, \quad (\text{A12})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0, \quad (\text{A13})$$

where ρ is here the net charge density, ϵ is the dielectric constant of the porous material, μ is the magnetic permeability, \mathbf{H} is the magnetic field $\mu \mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$, and \mathbf{j}_S is the current density corresponding to the electrokinetic sources. A direct consequence of equations (A9) and (A12) is the continuity equation for the electrical charge:

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (\text{A14})$$

For the electrical field, equations (A6) and (A9)–(A13) yield:

$$-\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} - \frac{1}{\eta} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} - \mu \frac{\partial \mathbf{j}_S}{\partial t} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}, \quad (\text{A15})$$

where $\eta = 1/(\sigma \mu)$ is here the diffusivity of the electromagnetic surges in the low frequency limit and $c^2 = 1/(\epsilon \mu)$ where c the velocity of propagation of the electromagnetic disturbances in the high frequency limit. The critical frequency below which equation (A7) can be safely taken in its diffusive form is roughly 10^6 – 10^{10} Hz depending on the electrical conductivity of the ground. In this paper, we consider hydraulic phenomena as the source of the electromagnetic disturbances. The frequency content of hydraulic phenomena is much smaller than the critical frequency discussed above. Therefore the electrical field obeys the following diffusive-type equation,

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{\eta} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} - \mu \frac{\partial \mathbf{j}_S}{\partial t} = 0, \quad (\text{A16})$$

[40] We note τ the characteristic time constant for an electromagnetic disturbance to diffuse between two points separated by the distance L . This time constant is given by $\tau = L^2/\eta = L^2 \sigma \mu$. Taking $L = 1000$ m, $\sigma = 0.1$ S m^{-1} , and $\mu \sim 10^{-6}$ H m^{-1} , we obtain $\tau = 0.1$ s. Consequently, the electromagnetic disturbances diffuse very quickly in the conductive ground. Continuous tomography of the electrical field brings a quasi-instantaneous information about the evolution of the fluid pressure in a porous volume in which fluid flow takes place. This justifies the use of the quasi-static limit. The continuity equation $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$, written in the quasi-static limit, combined with (A6) yields,

$$\nabla \cdot (\sigma \mathbf{E}) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_S, \quad (\text{A17})$$

where $\mathbf{E} = -\nabla \varphi$ in the quasi-static limit. Equation (A17) follows also from (A16) using the Lorentz gauge and the quasi-static limit. The electrical potential φ obeys the following boundary-value problem in the whole space:

$$\nabla^2 \varphi = (\nabla \cdot \mathbf{j}_S) / \sigma_0, \text{ in } \Omega_0, \quad (\text{A18})$$

$$\nabla^2 \varphi = 0, \text{ in } \Omega_i, \quad (\text{A19})$$

$$\sigma_1 \mathbf{n} \cdot \nabla \varphi_1 - \sigma_0 \mathbf{n} \cdot \nabla \varphi_0 = \mathbf{j}_S \cdot \mathbf{n}, \text{ on } \partial\Omega, \quad (\text{A20})$$

$$\sigma_i \mathbf{n} \cdot \nabla \varphi_i - \sigma_j \mathbf{n} \cdot \nabla \varphi_j = 0, \text{ on } \partial\Omega_{ij}, \quad (\text{A21})$$

$$\varphi_i = \varphi_j, \text{ along } \partial\Omega \text{ and } \partial\Omega_{ij}, \quad (\text{A22})$$

where (A18) corresponds to the Poisson equation with an electrokinetic source term, (A19) represents the Laplace equation for the electrical potential outside the source volume, (A20), (A21), and (A22) represent boundary conditions for the electrical current contribution normal to each interface (which is discontinuous on $\partial\Omega$ due to the

electrical current source drop on $\partial\Omega$) and the electrical potential, which is continuous through each interface.

[41] We show now that we can recast this boundary-value problem in an equivalent form in which the source term corresponds to a double layer of charge lying along the surface $\partial\Omega$, that is the interface $\partial\Omega$ carries an equivalent dipolar moment of electrical charge. Let us first discuss the properties of the hydraulic head h . The scalar function $C'h$ is a twice-differentiable function of position within $\partial\Omega$, zero outside $\partial\Omega$. The continuity equation $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$ yields $\nabla \cdot (\sigma_0 \mathbf{E} + \mathbf{j}_s) = 0$, and it follows that $\nabla^2 \psi = 0$, in Ω_0 , where $\psi \equiv \varphi - C'h$. This type of (pseudo-) potential was introduced by *Fitterman* [1978] and *Sill* [1983]. The potential ψ is harmonic in the source region Ω_0 . This is also true outside the source volume as $\psi = \varphi$ and because φ is harmonic, see (A19). Therefore the potential ψ follows the following boundary-value problem:

$$\nabla^2 \psi = 0, \text{ in } \Omega_0, \text{ and } \Omega_i, \quad (\text{A23})$$

$$\psi_i = \psi_j, \text{ along } \partial\Omega_{ij}, \quad (\text{A24})$$

$$\sigma_i \mathbf{n} \cdot \nabla \psi_i = \sigma_j \mathbf{n} \cdot \nabla \psi_j, \text{ along } \partial\Omega_{ij}, \quad (\text{A25})$$

$$\psi_1 - \psi_0 = C'h, \text{ on } \partial\Omega, \quad (\text{A26})$$

$$\sigma_1 \mathbf{n} \cdot \nabla \psi_1 = \sigma_0 \mathbf{n} \cdot \nabla \psi_0, \text{ along } \partial\Omega. \quad (\text{A27})$$

Equation (A23) means that the potential ψ satisfies the Laplace equation everywhere and (A25) is a typical boundary condition for a dipole charge accumulation lying on the interface $\partial\Omega$. Therefore we have shown that the volume distribution of current dipole moment in the source region Ω_0 is equivalent to a dipole layer lying on the boundary of the source body $\partial\Omega$. The potential drop $\psi_1 - \psi_0 = C'h$ corresponds to the dipolar strength of the source. The boundary condition at the ground surface states $\mathbf{n} \cdot \nabla \varphi = 0$ as the atmosphere is insulating, which means that the electrical field is everywhere tangential to the ground surface. Note that outside the source volume, $\psi = \varphi$ and $C = 0$. It follows that the double layer potential created by the interface $\partial\Omega$ (the water table) is given at the observation station P located outside the source volume Ω_0 by equation (1) of the main text.

Appendix B

[42] We extend here the tomographic algorithm developed in the main text using the electrical field rather than the electrical potential at the ground surface. The electrical field along the local curvilinear coordinate u is given by:

$$E_u = -\frac{\partial \varphi}{\partial u} = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{dz}{dx}\right) \frac{dx}{du}. \quad (\text{B1})$$

The expression of the electrical potential at the ground surface, (8), combined with (B1) yields,

$$E_u(P) = \sum_{q=1}^Q \Gamma_{1,q} I_1(x - x_q, z - h_q) \frac{dx}{du} + \sum_{q=1}^Q \Gamma_{2,q} I_2(x - x_q, z - h_q) \frac{dx}{du}, \quad (\text{B2})$$

$$I_1(x - x_q, z - h_q) = \frac{(x - x_q)^2 - (z - h_q)^2 + 2(x - x_q)(z - h_q)(dz/dx)}{[(x - x_q)^2 + (z - h_q)^2]^2}, \quad (\text{B3})$$

$$I_2(x - x_q, z - h_q) = \frac{-2(x - x_q)(z - h_q) + [(x - x_q)^2 + (z - h_q)^2](dz/dx)}{[(x - x_q)^2 + (z - h_q)^2]^2}, \quad (\text{B4})$$

where $P(x, z)$ is the observation point, $M(x_q, z_q)$ is the source point, and I_1 and I_2 represent the two scanning functions determining the two components of the dipolar moment. The density probability of finding a horizontal or a vertical dipole are given respectively by equations similar to equations (13) to (16) of the main text where $\varphi(x, e)$ is replaced by $E_u[x, z(x)]$ and $I_1[x - x_q, z(x) - h_q]$ and $I_2[x - x_q, z(x) - h_q]$ are given by equations (B3) and (B4). As the intensity of the electrokinetic sources is proportional to the piezometric head difference $(h_q - h_0)$, we define, like in the main text, a distribution $\alpha(x_q, h_q) \cong \eta_2(x_q, h_q)/(h_q - h_0)$. The $\alpha(x_q, h_q)$ -values are then contoured to provide a tomographic image of the possible locations of the water table.

[43] **Acknowledgments.** We thank the French National Research Council (CNRS) and the Ministère de la Recherche et de l'Éducation Nationale (MENRT, ACI-Jeune 0693, 1999, "Coup de Pouce 1999", and ACI "Eau et Environnement 2001"). We warmly thank the two referees for their useful comments and the Associate Editor for her numerous suggestions, which have helped us to shape a much better manuscript. We thank B. Hamelin for his support at CEREGE.

References

- Al-Saigh, N. H., Z. S. Mohammed, and M. S. Dahham, Detection of water leakage from dams by self-potential method, *Eng. Geol.*, 37, 115–121, 1994.
- Aubert, M., and Q. Y. Atangana, Self-potential method in hydrogeological exploration of volcanic areas, *Ground Water*, 34, 1010–1016, 1996.
- Aubert, M., P. Antraygues, and E. Soler, Interprétation des mesures de polarisation spontanée (PS) en hydrogéologie des terrains volcaniques. Hypothèses sur l'existence d'écoulements préférentiels sur le flanc Sud du Piton de la Fournaise (Ile de la Réunion), *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 164, 17–25, 1993.
- Birch, F. S., Testing Fournier's method for finding water table from self-potential, *Ground Water*, 31, 50–56, 1993.
- Birch, F. S., Imaging the water table by filtering self-potential profiles, *Ground Water*, 36, 779–782, 1998.
- Bockris, J., and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum, New York, 1970.
- Bogoslovski, V. V., and A. A. Ogilvy, Deformations of natural electric fields near drainage structures, *Geophys. Prospect.*, 21, 716–723, 1973.
- Boubekraoui, S., M. Courteaud, M. Aubert, Y. Albouy, and J. Coudray, New insights into the hydrogeology of a basaltic shield volcano from a comparison between self-potential and electromagnetic data: Piton de la Fournaise, Indian Ocean, *J. Appl. Geophys.*, 40, 165–177, 1998.
- Caccci, M. S., and W. P. Cacheris, Fitting curves to data, the Simplex algorithm is the answer, *Byte*, 9, 340–362, 1984.
- Cooley, R. L., A method of estimating parameters and assessing reliability for models of steady state groundwater flow: 1. Theory and numerical properties, *Water Resour. Res.*, 13, 318–324, 1977.
- Cooley, R. L., A method of estimating parameters and assessing reliability for models of steady state groundwater flow: 2. Application of statistical analysis, *Water Resour. Res.*, 15, 603–617, 1979.

- Corwin, R. F., and D. B. Hoover, The self-potential method in geothermal exploration, *Geophysics*, 44, 226–245, 1979.
- Fitterman, D. V., Electrokinetic and magnetic anomalies associated with dilatant regions in a layered Earth, *J. Geophys. Res.*, 83, 5923–5928, 1978.
- Fournier, C., Spontaneous potentials and resistivity surveys applied to hydrogeology in a volcanic area: Case history of the Chaîne des Puys (Puy-de-Dôme, France), *Geophys. Prospect.*, 37, 647–668, 1989.
- Hashimoto, T., and Y. Tanaka, A large self-potential anomaly on Unzen volcano, Shimabara peninsula, Kyushu island, Japan, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 191–194, 1995.
- Ishido, T., Self-potential generation by subsurface water flow through electrokinetic coupling, in *Detection of Subsurface Flow Phenomena, Lect. Notes Earth Sci.*, vol. 27, edited by G.-P. Merkle et al., pp. 121–131, Springer-Verlag, New York, 1989.
- Ishido, T., and H. Mizutani, Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its application to geophysics, *J. Geophys. Res.*, 86, 1763–1775, 1981.
- Jackson, D. B., and J. Kauahikaua, Regional self-potential anomalies at Kilauea Volcano, *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 1350, 947–959, 1987.
- Jouniaux, L., M.-L. Bernard, M. Zamora, and J.-P. Pozzi, Streaming potential in volcanic rocks from Mount Pelée, *J. Geophys. Res.*, 105, 8391–8401, 2000.
- Kawakami, N., and S. Takasugi, SP monitoring during the hydraulic fracturing using the TG-2 well, paper presented at 56th Meeting and Exhibition, Eur. Assoc. of Explor. Geophys., Vienna, Austria, 6–10 June, 1994.
- Kitanidis, P. K., and E. G. Vomvoris, A geostatistical approach to the inverse problem in groundwater modeling (steady state) and one-dimensional simulations, *Water Resour. Res.*, 19, 677–690, 1983.
- Loaiciga, H. A., and M. A. Marino, The inverse problem for confined aquifer flow: Identification and estimation with extensions, *Water Resour. Res.*, 23, 92–104, 1987.
- Lorne, B., F. Perrier, and J.-P. Avouac, Streaming potential measurements: 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples, *J. Geophys. Res.*, 104, 17,857–17,877, 1999.
- Nedler, J. A., and R. Mead, A simplex method for function minimization, *Comput. J.*, 7, 308, 1965.
- Neuman, S. P., and S. Yakowitz, A statistical approach to the inverse problem of aquifer hydrology: 1. Theory, *Water Resour. Res.*, 15, 845–860, 1979.
- Neuman, S. P., G. E. Fogg, and E. A. Jacobson, A statistical approach to the inverse problem of aquifer hydrology: 2. Case study, *Water Resour. Res.*, 16, 33–58, 1980.
- Patella, D., Introduction to ground surface self-potential tomography, *Geophys. Prospect.*, 45, 653–681, 1997a.
- Patella, D., Self-potential global tomography including topographic effects, *Geophys. Prospect.*, 45, 843–863, 1997b.
- Pengra, D. B., S. X. Li, and P.-Z. Wong, Determination of rock properties by low-frequency AC electrokinetics, *J. Geophys. Res.*, 104, 29,485–29,508, 1999.
- Perrier, F., and P. Morat, Characterization of electrical daily variations induced by capillary flow in the non-saturated zone, *Pure Appl. Geophys.*, 157, 785–810, 2000.
- Perrier, F., et al., A one-year systematic study of electrodes for long-period measurement of the electrical field in geophysical environments, *J. Geomagn. Geoelectr.*, 49, 1677–1696, 1997.
- Petiau, G., Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications, *Pure Appl. Geophys.*, 157, 357–382, 2000.
- Revil, A., and P. Leroy, Hydroelectric coupling in a clayey material, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 1643–1646, 2001.
- Revil, A., L. M. Cathles, S. Losh, and J. A. Nunn, Electrical conductivity in shaly sands with geophysical applications, *J. Geophys. Res.*, 103, 23,925–23,936, 1998.
- Revil, A., P. A. Pezard, and P. W. J. Glover, Streaming potential in porous media: 1. Theory of the zeta potential, *J. Geophys. Res.*, 104, 20,021–20,031, 1999a.
- Revil, A., H. Schwaeger, L. M. Cathles, and P. D. Manhardt, Streaming potential in porous media: 2. Theory and application to geothermal systems, *J. Geophys. Res.*, 104, 20,033–20,048, 1999b.
- Revil, A., D. Hermitte, M. Voltz, R. Moussa, J.-G. Lacas, G. Bourrié, and F. Trolard, Self-potential signals associated with variations of the hydraulic head during an infiltration experiment, *Geophys. Res. Lett.*, 29(7), 1106, doi:10.1029/2001GL014294, 2002a.
- Revil, A., D. Hermitte, E. Spangenberg, and J. J. Cochemé, Electrical properties of zeolitized volcanoclastic materials, *J. Geophys. Res.*, 107(B8), 2168, doi:10.1029/2001JB000599, 2002b.
- Sill, W. R., Self-potential modeling from primary flows, *Geophysics*, 48, 76–86, 1983.
- Szymczyk, A., B. Aoubiza, P. Fievet, and J. Pagetti, Electrokinetic phenomena in homogeneous cylindrical pores, *J. Colloid Interface Sci.*, 216, 285–296, 1999.
- Tarantola, A., and B. Valette, Generalized nonlinear inverse problems solved using the least squares criterion, *Rev. Geophys.*, 20, 219–232, 1982.
- Tanaka, Y., Eruption mechanism as inferred from geomagnetic changes with special attention to the 1989–1990 activity of Aso Volcano, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 56, 319–338, 1993.
- Trique, M., P. Richon, F. Perrier, J. P. Avouac, and J. C. Sabroux, Radon emanation and electric potential variations associated with transient deformation near reservoir lakes, *Nature*, 399, 137–141, 1999.
- Weigel, M., Self-potential surveys on waste dumps: Theory and practice, in *Detection of Subsurface Flow Phenomena*, edited by G.-P. Merkle et al., *Lect. Notes Earth Sci.*, 27, 1987.
- Yeh, W. W.-G., and Y. S. Yoon, Aquifer parameter identification with optimum dimension in parametrization, *Water Resour. Res.*, 17, 664–672, 1981.
- Yeh, W. W.-G., Y. S. Yoon, and K. S. Lee, Aquifer parameter identification with kriging and optimum parameterization, *Water Resour. Res.*, 19, 225–233, 1983.
- Zablocki, C. J., Streaming potentials resulting from the descent of meteoric water: A possible source mechanism for Kilauean self-potential anomalies, *Trans. Geotherm. Resour. Council.*, 2, 747–748, 1978.

V. Naudet, J. Nouzaret, and A. Revil, CNRS-CEREGE, BP 80, 13545 Aix-en-Provence Cedex 4, France. (revil@cerege.fr)

M. Pessel, Colorado School of Mines, Golden, CO 80401, USA.

Chapitre 4

Le phénomène électro-rédox

4.1 Introduction

Des anomalies PS négatives ont été décrites dans la littérature aux abords de sites contaminés (Weigel (1989), Hämmann et al. (1997), Vichabian et al. (1999) et Nyquist & Corry (2002)). Ces anomalies montrent qu'il existe un lien, au moins qualitatif, entre les conditions chimiques réagissant dans le panache de contamination (i.e., force ionique, conditions rédox, concentration en oxygène dissous) et la génération d'un courant électrique dans le milieu.

Cependant, aucune explication théorique n'a été proposée à ce jour, contrairement au phénomène d'électrofiltration. Ceci est principalement dû à une lacune concernant la compréhension des mécanismes mis en jeu dans le couplage électro-rédox, reliant le champ électrique naturel mesuré à la surface du sol et les conditions d'oxydo-réduction d'un panache de contamination. Nous verrons que le couplage électro-rédox est similaire au phénomène rencontré sur les gisements de minerai, où de fortes anomalies PS de l'ordre de plusieurs centaines de millivolts, ont été mesurées (Stoll et al. (1995), Lile (1996), Bigalke & Grabner (1997)). En fin de chapitre, nous présenterons le modèle de (bio)-géobatterie que nous avons développé pour expliquer le phénomène électro-rédox.

4.2 Les gisements de minerai

La présence d'un corps conducteur séparant deux zones de potentiels rédox (E_H) différents constitue une cellule électrochimique appelée géobatterie (Sato & Mooney (1960); Timm & Möller (2001)). Cette géobatterie est responsable d'un champ électrique mesurable à la surface du sol (Stoll et al. (1995); Lile (1996); Bigalke & Grabner (1997)). Prenons le cas d'un filon métallifère (pyrite, colbalt, magnétite, graphite) qui traverse le niveau piézométrique d'un aquifère (Fig. 4.1).

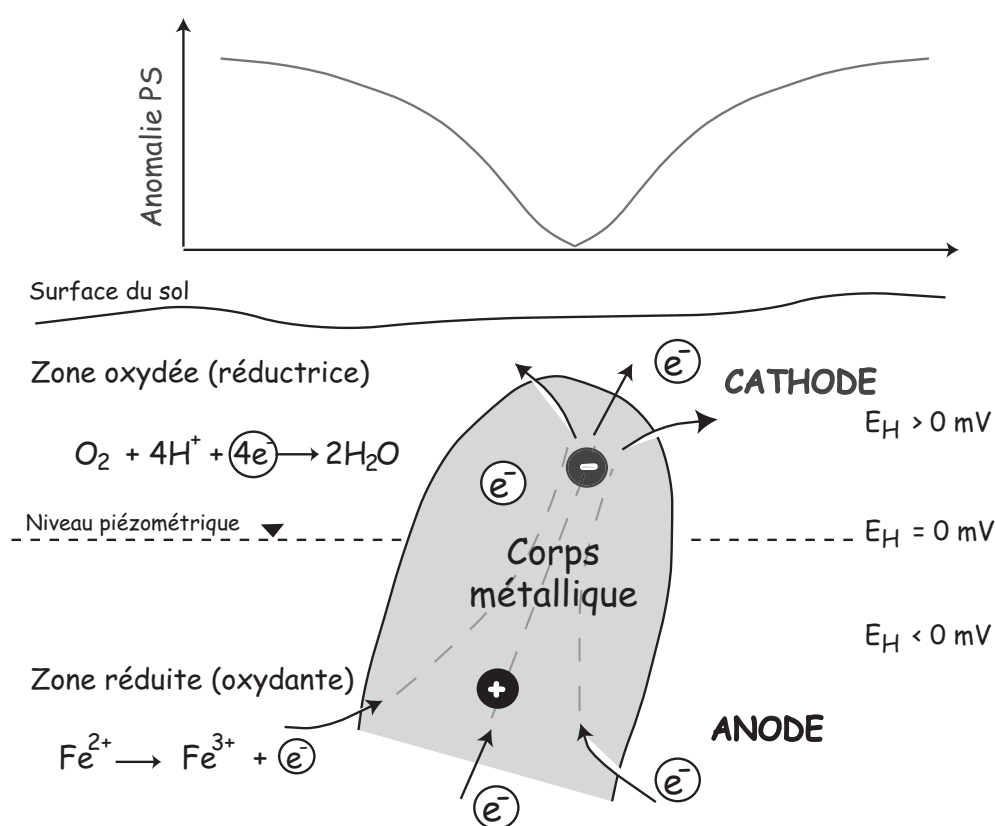


FIG. 4.1 – Schéma d'une géobatterie associée à un filon métallifère traversant un gradient de potentiel rédox (E_H) (adapté de Sato & Mooney (1960) et Stoll et al. (1995)).

La partie supérieure du filon (située au dessus du niveau piézométrique) est oxydée ($E_H > 0$), alors que la partie inférieure (située sous le niveau piézométrique) est réduite ($E_H < 0$). Cette partie la plus profonde du conducteur correspond à l'anode de la géobatterie, où des réactions d'oxydation localisées à la surface du conducteur métallique produisent des électrons. L'élément chimique le plus électro-actif étant l'ion ferreux $Fe(II)$

(Bigalke & Grabner (1997)), la réaction d'oxydation prépondérante est alors :



La partie la plus superficielle agit comme une cathode où des électrons sont consommés au travers de réactions de réduction, mettant en jeu l'oxygène :



Un transfert d'électrons de la partie anaérobie (en profondeur) à la partie aérobie (plus superficielle) est alors généré par le biais du minerai métallique électroniquement conducteur. Simultanément, un flux d'ions est produit dans la formation géologique afin de conserver la neutralité des charges. Une densité nette de charge se crée et est responsable d'un courant électrique dont la signature électrique est mesurable en surface sous la forme d'anomalies PS. Stoll et al. (1995) et Bigalke & Grabner (1997) ont mesuré des anomalies PS négatives de plus de 400 mV à l'aplomb du forage du KTB (puits de forage d'une profondeur de 9800 m, situé au Nord-Est de la Bavière).

4.3 Les panaches de contamination

Le phénomène électro-rédox rencontré dans les panaches de contamination peut être assimilé au phénomène d'oxydo-réduction rencontrés dans les gisements de minerai. Seul le mécanisme de transfert de charges au travers un conducteur électronique reste encore peu compris dans le cas des panaches de contamination. Il semblerait toutefois que les bactéries jouent un rôle majeur dans ce transfert. C'est pourquoi avant de présenter le modèle de géobatterie que nous avons développé, une description de la genèse d'un panache de contamination s'impose, en mettant l'accent sur le rôle des bactéries.

4.3.1 La dégradation de la matière organique

La dégradation biologique de la matière organique commence par la percolation des eaux de pluie et de ruissellement à travers les déchets stockés dans les décharges. Le produit liquide qui en résulte est appelé lixiviat. Il est chargé en matière organique, en anions et cations inorganiques (sodium, potassium, calcium, magnésium, chlore, fer, manganèse...),

en métaux lourds (plomb, zinc ...) et en micro-organismes. Les différents mécanismes de dégradation de la matière organique sont successivement (Christensen et al. (2000)) :

1. La dégradation aérobie accompagnée d'une augmentation de la température et d'un dégagement de gaz carbonique et de vapeur d'eau.
2. L'hydrolyse : en l'absence d'oxygène, les enzymes extra-cellulaires produits par les micro-organismes hydrolysent la matière organique, formant ainsi des composés organiques solubles. Une fois la matière organique hydrolysée, les substances peuvent pénétrer à l'intérieur des cellules. Ces formations s'accompagnent d'une chute de potentiel rédox et de l'apparition d'acides carboxyliques.
3. L'acidogenèse : la dégradation entre progressivement en phase anaérobie. Les bactéries acidifiantes transforment les produits de l'hydrolyse (sucres, acides aminés...) en acide acétique, en alcools et en acides gras volatiles. Cette phase est marquée par une acidification du milieu qui provoque une solubilité accrue des minéraux contenus dans les déchets, une libération d'une grande quantité de matière organique et des dégagements gazeux (CO_2 , H_2).
4. La méthanogenèse : l'acide acétique est transformé en méthane par les bactéries méthanogènes. A ce stade de la décomposition des déchets, le potentiel d'oxydo-réduction est minimal et le pH augmente.
5. La maturation : les réactions de dégradation anaérobie disparaissent progressivement. La matière organique se stabilise, la production de biogaz diminue et l'oxygène réapparaît dans le milieu. Le potentiel d'oxydo-réduction et le pH augmentent.

En l'absence d'étanchéité ou de système de récupération des lixiviats, ceux-ci peuvent se propager dans le sol et contaminer les eaux de surface et les eaux souterraines, créant ainsi un panache de contamination.

4.3.2 Les zones rédox

Le panache de contamination contient tout une séquence rédox¹ dépendante des réactions physico-chimiques de biodégradation de la matière organique qui sont principalement

¹Une zone rédox est définie par le volume du panache de contamination dans lequel les conditions rédox appartiennent à un certain volume de variation.

contrôlées par les micro-organismes (Ludvigsen et al. (1998), Schüring et al. (2000), Christensen et al. (2001)). La figure 4.2, adaptée de Bjerg et al. (1995), montre la séquence rédox présente dans le panache de contamination de la décharge d'ordures ménagères de Grindsted au Danemark.

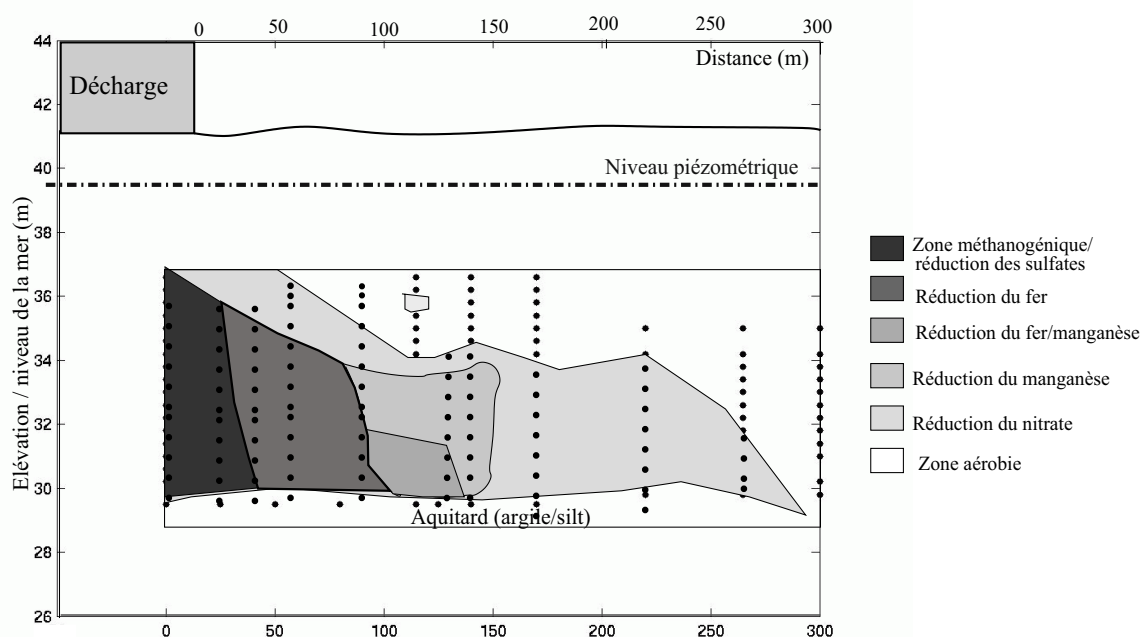


FIG. 4.2 – Distribution des différentes zones rédox déterminées à partir de mesures chimiques dans les piézomètres disposés en aval de la décharge de Grindsted au Danemark par Bjerg et al. (1995).

Cette séquence s'explique par les réactions d'oxydation de la matière organique qui s'accompagnent de réactions de réduction d'éléments chimiques appelés accepteurs d'électrons (O_2 , Fe^{3+} , Mn^{3+}). L'ordre dans lequel ces réactions d'oxydo-réduction interviennent est basé, d'un point de vue thermodynamique, sur les valeurs de l'énergie libre de Gibb associée à ces réactions (Stumm & Morgan (1996)). La réaction la plus probable est celle qui a l'énergie de Gibbs la plus négative. Ainsi, l'oxydation de la matière organique sera accompagnée de la réduction de l'oxygène en eau. Puis, lorsque tout l'oxygène a été réduit, la réaction suivante sera la réduction du nitrate en éléments nitrogenés (N_2), puis la réduction du manganèse(III/IV) en manganèse(II), du fer(III) en fer(II), du sulfate en sulfures et du dioxyde de carbone en méthane (Christensen et al. (2000) et (2001)). On obtient alors une séquence rédox physiquement distribuée à partir des zones les plus réductrices

(proches de la source) vers les environnements plus oxydés au front et aux limites du panache (figure 4.2). Le caractère réducteur du lixiviat disparaît progressivement en aval du site. La zone de transition entre deux régions de potentiels rédox différents s'appelle un front rédox. Elle est caractérisée par de fortes variations du potentiel rédox².

L'identification des zones rédox s'effectue à partir de trois sources d'information :

- (1) la composition de l'eau souterraine en espèces sensibles aux phénomènes rédox telles que le carbone, le soufre, le fer, le manganèse, l'azote et l'oxygène ;
- (2) la composition du matériel aquifère évoluant en fonction de ces réactions ;
- (3) la composition microbiologique reflétant l'état rédox de l'aquifère.

La majorité des informations est issue des échantillons d'eau souterraine. Il est également possible d'effectuer des mesures du potentiel rédox dans des piézomètres de contrôle. Mais cette opération reste délicate pour différentes raisons (Schüring et al. (2000), Christensen et al. (2000)) :

- (1) les variations locales à petite échelle des conditions rédox ne facilitent pas la mesure,
- (2) l'introduction d'une sonde de mesure dans l'aquifère perturbe les conditions d'équilibre (risque d'introduction d'oxygène),
- (3) la mesure se stabilise au bout de plusieurs heures voire plusieurs jours.

Nous avons repris les mesures effectuées dans les piézomètres de contrôle par Bjerg et al. (1995) en aval de la décharge d'ordures ménagères de Grindsted au Danemark, pour illustrer la distribution du potentiel rédox au sein d'un panache de contamination. L'interpolation de ces mesures est représentée sur la figure 4.3 et met bien en évidence la présence d'un gradient de potentiel rédox caractéristique de la zone de front rédox marquant le passage entre la zone réduite et oxydée.

²Le potentiel rédox détermine la capacité de l'eau porale à prendre ou accepter des électrons d'un ion présent dans l'eau porale. Cette capacité est directement liée à l'état d'oxydation des ions dans l'eau porale.

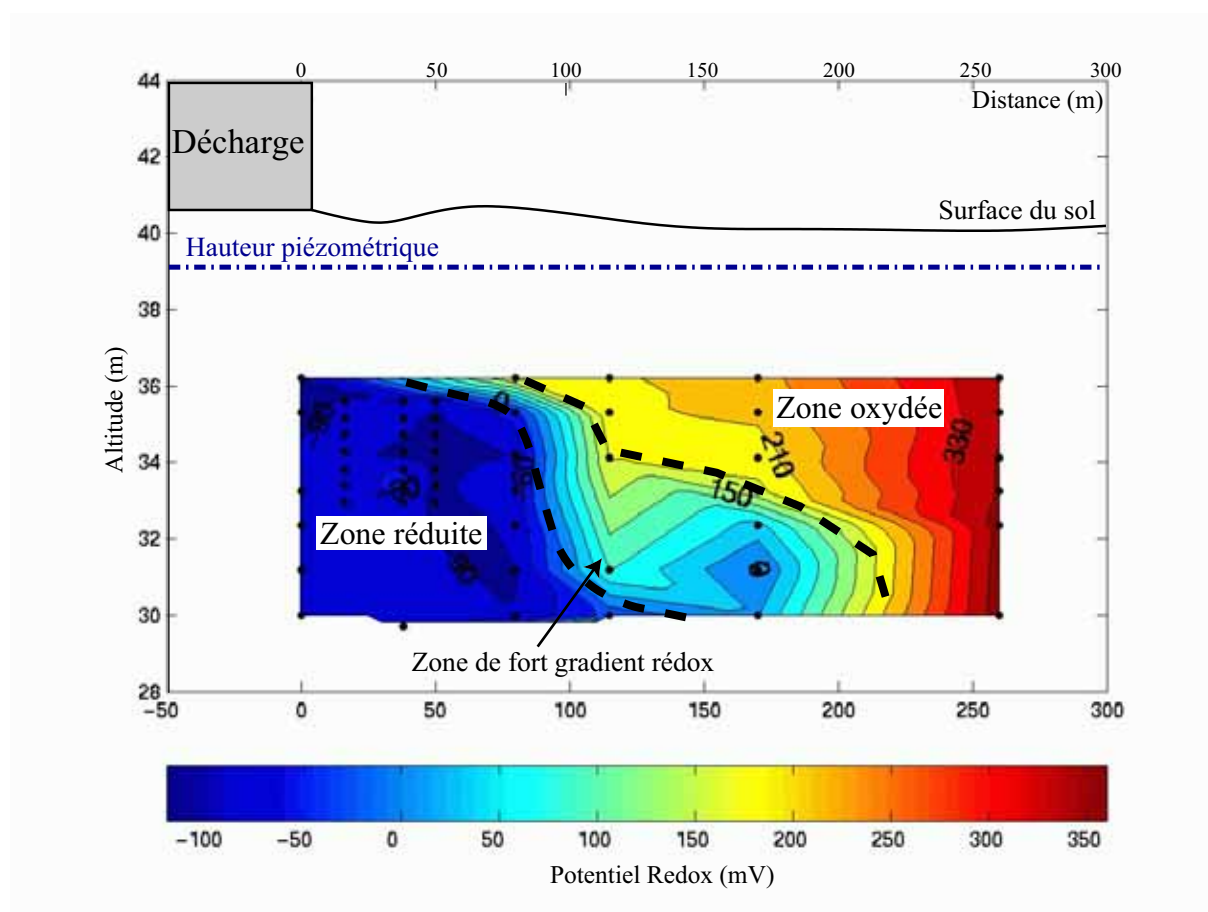


FIG. 4.3 – Carte du potentiel rédox réalisé à partir de mesures effectuée sur la décharge de Grindsted au Danemark par Bjerg et al. (1995).

4.3.3 Le rôle des bactéries

Les bactéries jouent un rôle prépondérant dans les processus de dégradation de la matière organique. Pour leur biosynthèse et leur développement, les bactéries ont besoin de sources d'énergie et d'accepteurs d'électrons. Les polluants organiques constituent pour elles des substrats de croissance car ils sont chargés en matière organique. Ainsi, l'arrivée de lixiviat dans l'aquifère augmente leur activité (Ludvigsen et al. (1998)).

Elles puisent leur source d'énergie directement des réactions rédox en utilisant l'énergie des électrons issus de l'oxydation de la matière organique pour leur chaîne énergétique. Puis, une fois les électrons utilisés, elles cèdent ceux-ci à des accepteurs d'électrons (i.e., Fe(III), Mn(IV)) (Christensen et al. (2001)). Les bactéries jouent ainsi le rôle de catalyseur des réactions d'oxydo-réduction.

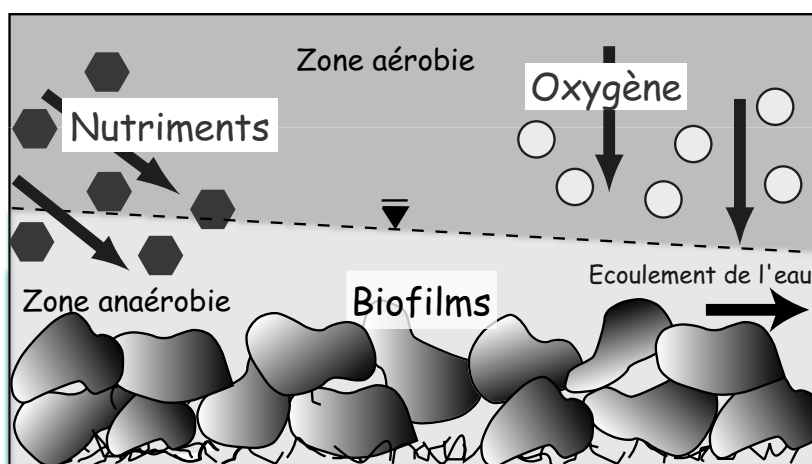


FIG. 4.4 – Illustration du développement d'un biofilm bactérien à la surface d'un minéral. Les bactéries oxydent les nutriments pour en tirer l'énergie nécessaire à leur croissance. Elles réduisent ensuite l'oxygène en milieu aérobie et les accepteurs d'électrons disponibles (oxydes de fer(III)) en milieu anoxique.

En général, les bactéries se présentent sous forme de biofilms continus ou sous forme de micro-colonies discontinues (figure 4.4). Elles sont attachées à la surface de la matrice minérale, formant comme un tapis, mais sont également présentes dans la phase aqueuse (Wang & Corapcioglu (2002)). La formation de ces colonies à la surface de la matrice engendre le plus souvent une diminution de la porosité et donc une diminution de la perméabilité de la roche (phénomène de colmatage, Vichabian et al. (1999)).

Le modèle le plus courant pour représenter les cinétiques des réactions d'oxydo-réduction catalysées par les micro-organismes correspond aux cinétiques de Monod. Dans cette approche, la croissance microbiologique, la contamination organique et les concentrations en oxygène sont reliées entre elles par des équations différentielles du premier ordre (e.g., Schäfer et al. (1998), Wang & Corapcioglu (2002)). Ce modèle implique une vitesse de croissance exponentielle des bactéries dépendant fortement de la disponibilité des contaminants organiques et de l'oxygène. Si les concentrations de l'un de ces deux paramètres sont inférieures aux constantes de Monod, alors l'activité microbienne est fortement diminuée.

La population microbienne diminue fortement à l'intérieur du panache de contamination car les conditions deviennent de plus en plus anoxiques. L'essentiel de la biomasse bactérienne se localise donc en bordure de la zone contaminée et plus particulièrement au

sommet de l'aquifère, où les eaux contaminées se mélangent aux eaux riches en oxygène, apportant ainsi suffisamment de nutriments et d'oxygène pour la croissance bactérienne.

4.3.4 Les bactéries produisent un courant électrique ?

De récentes recherches sur les micro-organismes des sédiments marins, menées en laboratoire (Bond et al. (2002), Tender et al. (2002)) et sur le terrain (Delong (2002)) ont montré qu'en utilisant l'activité des bactéries il est possible de produire de l'énergie électrique. L'existence de ce courant électrique s'explique par l'activité physiologique des bactéries dans les sédiments.

A l'interface entre l'eau de mer et les sédiments, le taux d'oxygène dissous chute brutalement. Les bactéries anaérobies qui vivent dans les sédiments, telles que *Desulfobulbus* par exemple, oxydent la matière organique ainsi que le sulfure d'hydrogène pour se nourrir. En bout de leur chaîne énergétique, les bactéries libèrent des électrons qui peuvent ensuite être utilisés soit par des accepteurs d'électrons contenus dans les sédiments, soit par d'autres bactéries (*Desulfuromonas acetoxidans*).

Il existe alors un gradient de potentiel électrique entre les sédiments, riches en électrons, et l'eau de mer, pauvre en électrons. En établissant un circuit entre ces deux milieux, il est alors possible de créer un courant électrique. Le principe consiste à plonger une électrode dans les sédiments marins et de positionner une seconde électrode dans l'eau de mer. On forme ainsi les deux pôles d'un circuit électrique.

En laboratoire, les chercheurs ont pu produire une puissance électrique moyenne de 16 mW/m² (Bond et al. (2002)) et 25 mW/m² (Tender et al. (2002)). Ces courants électriques sont certes faibles mais ils sont continus. Delong (2002) souligne que ce type de générateur bio-électrique peut également exister en eau douce.

4.3.5 Le modèle de (bio)-géobatterie

Les recherches menées sur les bactéries marines nous permettent de penser que des colonies de micro-organismes ou des biofilms peuvent transférer des électrons entre deux zones de potentiel rédox différent, tels des conducteurs électroniques.

Ainsi, pour expliquer la relation entre les signaux PS mesurés à la surface du sol aux variations de potentiel rédox observées dans la panache de contamination, nous proposons

un modèle de (bio)-géobatterie basée sur l'activité des bactéries. Nous pensons que le couplage électro-rédox est associé à des mécanismes de transfert de charges dans le panache de contamination *via* la surface des bactéries.

En effet, en plus de leur fonction de catalyseurs des réactions d'oxydo-réduction, les bactéries semblent jouer le rôle de transfert d'électrons au travers de leurs biofilms. Ces transferts ont lieu dans la zone de forte croissance des biofilms, où les concentrations en oxygène et matière organique sont abondantes. Ces conditions sont rencontrées à l'interface de la zone vadose et de l'aquifère (surface piézométrique de l'aquifère) où un fort gradient de potentiel rédox est présent. Le terme «bio» est entre parenthèses car le rôle de la biomasse dans ce processus n'est encore qu'au stade d'hypothèse.

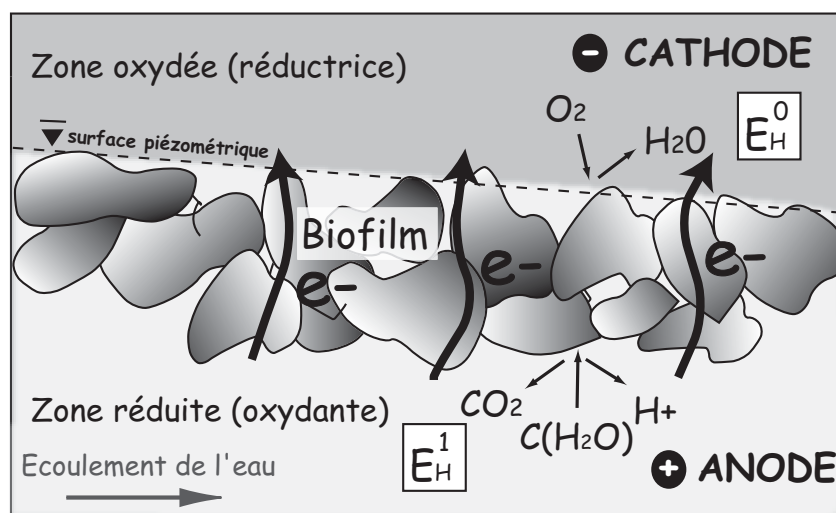
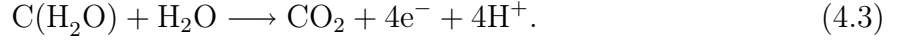


FIG. 4.5 – Illustration du modèle de (bio)-géobatterie. Le niveau piézométrique est assimilable à une couche de dipôles dont le pôle positif est dans la zone réduite et le pôle négatif dans la zone oxydée.

Dans ce modèle, nous considérons que la source PS est localisée sur la surface phréatique pour les raisons décrites précédemment (forte variations de la population bactérienne). Les biofilms servent de support à la migration des électrons entre la zone réduite sous le niveau piézométrique et la zone oxydée au dessus du niveau piézométrique. Ainsi, comme dans le modèle de géobatterie développé par Sato & Mooney (1960) pour les gisements de minerais (chapitre 4.2), des demi-réactions anodiques ont lieu sous le niveau de l'aquifère et des demi-réactions cathodiques dans la partie oxydée (figure 4.5).

Dans la zone réduite, la demi-réaction anodique correspond à l'oxydation de la matière organique par les bactéries :



En présence d'oxygène, la demi-réaction cathodique se produisant dans la zone oxydée correspond à la respiration aérobie :



Ainsi, comme dans le cas de l'électrocinétique, chaque élément de la surface phréatique joue le rôle d'un petit dipôle, responsable d'une anomalie PS à la surface du sol.

Afin de quantifier ce phénomène, nous pouvons faire le parallèle avec la théorie de l'électrofiltration développée au chapitre 2. Dans ce cas, la force électromotrice du potentiel spontané correspond au gradient de potentiel chimique des molécules d'eau. Ici, la force électromotrice correspond au gradient de potentiel chimique des électrons μ_e (les porteurs de charges) qui peut aussi s'exprimer sous la forme d'un gradient de potentiel rédox (E_H) :

$$\nabla\mu_e = k_b T \nabla \ln[e^-], \quad (4.5)$$

$$= 2.3k_b T \nabla(p\epsilon), \quad (4.6)$$

$$= e \nabla E_H. \quad (4.7)$$

où k_b est la constante de Boltzmann, T la température, $[e^-]$ l'activité de l'électron et $p\epsilon \equiv -\log[e^-]$ l'intensité rédox (Schüring et al. (2000)).

En se basant sur la théorie de l'électrofiltration (chapitre 2), nous pouvons alors remplacer $c'(h - h_0)$ de l'équation 2.42 par $c'_{EH}(E_H - E_H^0)$, où $(E_H - E_H^0)$ est la différence de potentiel rédox entre le point de mesure et le point de référence, et c'_{EH} est le coefficient de couplage électro-rédox apparent (sans dimension).

On en déduit le potentiel spontané associé à l'effet électro-rédox :

$$\boxed{\varphi(r) - \varphi_0 \approx \frac{c'_{EH}}{2\pi} \int_{\partial\Omega} (E_H(r') - E_H^0) \left(\frac{\tilde{n}_s(r') \cdot (\tilde{r} - \tilde{r}')}{|r - r'|^3} \right) dS,} \quad (4.8)$$

Il est clair qu'une distribution uniforme du potentiel rédox le long de la surface du panache de contamination va créer une densité de courant source dipolaire uniforme. Dans ce cas, il n'y aura pas d'anomalie de potentiel spontané à la surface sur sol. En

revanche, le modèle de (bio)-géobatterie décrit ici indique que l'existence de gradients de potentiel rédox le long du panache de contamination engendre une densité de courant source dipolaire non uniforme. Une anomalie de potentiel spontané est donc mesurable en surface.

Comme dans le cas de l'électrocinétique, si la station d'observation est suffisamment proche de la source, le potentiel spontané mesuré au point P est linéairement relié à la différence de potentiel rédox. Au premier ordre, l'équation 4.8 peut alors s'écrire :

$$\boxed{\varphi(r) \approx c'_{EH}(E_H - E_H^0)}. \quad (4.9)$$

4.4 Conclusion

Nous venons de voir que la force électromotrice du couplage électro-rédox est associée à des gradients de potentiel rédox, lesquels peuvent être exprimés en fonction du gradient de potentiel chimique des électrons. Ainsi, en comparant cette théorie avec celle de l'électrofiltration, nous pouvons généraliser l'expression du potentiel spontané en fonction des potentiels chimiques μ . Ce terme μ inclus les différents types de sources associées à la hauteur piézométrique, aux concentrations chimiques des ions, au potentiel rédox et à la température. Le potentiel électrique mesuré à la surface du sol peut alors s'écrire :

$$\boxed{\varphi(r) - \varphi_0 \approx \frac{c'}{2\pi} \int_{\partial\Omega} (\mu(r') - \mu_0) \left(\frac{\vec{n}_s(r') \cdot (r - r')}{|r - r'|^3} \right) dS}. \quad (4.10)$$

Dans le cas de sites contaminés, deux principaux gradients interviennent : les gradients de potentiel chimique de l'eau (i.e., gradients de hauteur piézométrique) à l'origine de l'effet d'électrofiltration et les gradients de potentiel des électrons (i.e., gradients de potentiel rédox) à l'origine de l'effet électro-rédox. La PS mesurée à la surface du sol correspond alors à la superposition de ces deux contributions. Si la hauteur piézométrique de l'aquifère est connue, il est possible d'isoler la composante électro-rédox du signal mesuré et donc, en principe, d'inverser cette composante pour obtenir les valeurs de potentiel rédox dans l'aquifère. En effet, cette composante, dite résiduelle, peut ensuite être comparée à des mesures de potentiel rédox effectuées dans des piézomètres de contrôle. Si une corrélation existe, alors la carte PS obtenue à partir des mesures de terrain peut être convertie en une carte de potentiel rédox mettant en évidence la présence de contamination et de fronts

rédox. Cette carte permet ainsi de combler les lacunes d'information entre les piézomètres de contrôle.

Le chapitre suivant présente les résultats de deux études sur des sites contaminés en utilisant les méthodes de résistivité électrique et de potentiel spontané. Le premier site concerne une contamination organique associée à un Centre d'Enfouissement Technique (C.E.T.) d'ordures ménagères en Provence et le second concerne une contamination aux hydrocarbures suite à la destabilisation d'un puits pétrolier en Italie.

Chapitre 5

Application des méthodes géoélectriques sur des sites contaminés

Afin de mettre en évidence l'existence d'anomalies de potentiel spontané aux abords de sites contaminés, nous avons étudié deux sites dont la pollution est d'origine et de nature différentes : (1) la contamination du site d'Entressen (Provence), associée à un centre de stockage de déchets ménagers et (2) la contamination du site de Trecate (Italie), associée à l'explosion d'un puits pétrolier suite à sa déstabilisation. Les résultats concernant le site d'Entressen ont fait l'objet de deux publications présentées à la fin de section 5.1.

5.1 Le Centre d'Enfouissement Technique d'Entressen

5.1.1 Présentation du site



FIG. 5.1 – Photographies prises au devant de la décharge d'Entressen, côté Sud.

Le C.E.T ou C.T.B.R.U.¹ de la Communauté des Communes de Marseille est implanté à Entressen sur la commune d'Istres, dans la plaine de la Crau. En activité depuis 1912, cette décharge, plus communément appelé la «décharge d'Entressen», s'étend sur environ 50 ha (500 m de large sur 1 km de long) avec une hauteur de déchets atteignant jusqu'à 30 m de haut au dessus de la plaine de la Crau. Elle est ainsi la plus grande décharge à ciel ouvert d'Europe. Chaque jour, plus de 1500 tonnes de déchets municipaux et ménagers y sont entreposées. Les déchets sont acheminés par camions et trains, puis broyés et déchiquetés avant d'être déposés sur le site.

5.1.1.1 Géologie et hydrologie

La plaine de la Crau, sur laquelle a été implantée la décharge, s'étend sur environ 500 km². La surface de la plaine est couverte de galets dont la nature pétrophysique varie des calcaires blancs, bleus ou ocres, aux granites (Colomb & Roux (1978)). Ces galets sont très différents de ceux rencontrés dans le reste de la région car ils proviennent de l'ancienne plaine alluviale de la Durance. La composition pétrophysique en éléments abondants est comparable à celle des terrasses actuelles de la Durance : calcaires secondaires, flyschs, quartzites, granites et micro-granites.

La nappe phréatique de la Crau se situe entre 2 et 10 mètres de profondeur au dessus d'un niveau peu perméable formé de marnes. Elle présente un front de 16 km avec un débit moyen estimé à 6 m³ s⁻¹. Son alimentation est en grande partie artificielle : 30% de précipitations et 70% d'eaux d'irrigation. Il n'y a pas d'apport souterrain provenant de la Durance. L'écoulement est chenalisé et s'effectue au travers de cailloutis, avec un gradient hydraulique moyen de 3‰ et une direction régionale Nord-Est/Sud-Ouest (Colomb & Roux (1978)). Les fluctuations de hauteur de la nappe au cours de l'année n'excèdent pas 1,5 m (Colomb & Roux (1978), Vilomet (2000)). Ces faibles fluctuations sont dues à l'irrigation des champs par l'agriculture pendant la saison sèche. La conductivité hydraulique de l'aquifère est élevée ($K = 8.5 \cdot 10^{-3}$ m/s), excepté dans la partie Est de la décharge où se situe une lentille argileuse ($K \approx 10^{-6}$ m/s).

¹C.T.B.R.U. Centre de Traitement Biologique des Résidus Urbains, C.E.T. Centre d'Enfouissement Technique

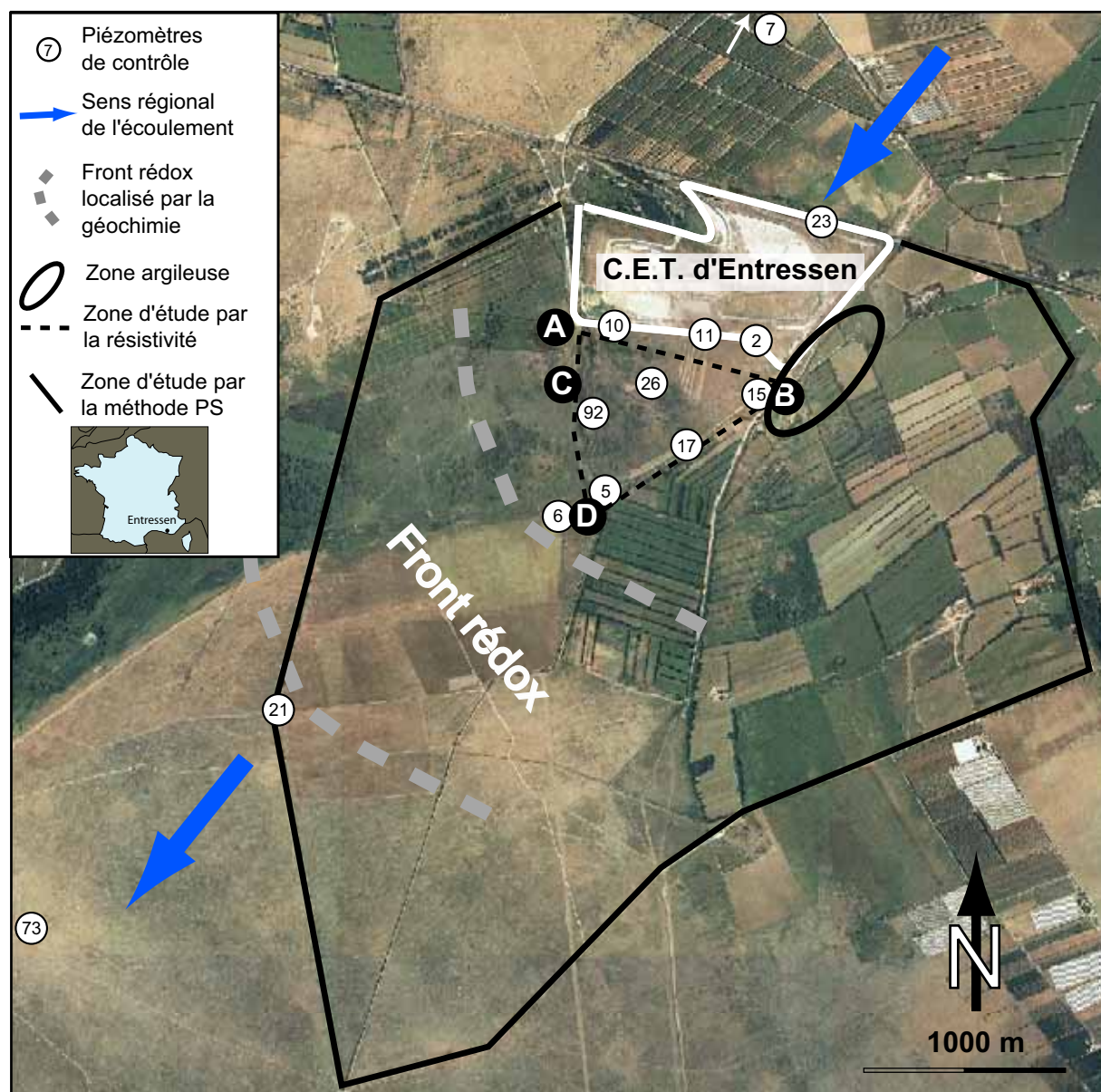


FIG. 5.2 – Localisation de la décharge d'Entressen. Le triangle ABD en tiretés correspond à la zone d'étude par la méthode de résistivité électrique. La partie délimitée en traits pleins noirs correspond à la zone d'étude par la méthode de potentiel spontané.

Afin de mieux connaître les différentes structures géologiques du site, nous avons effectué treize tomographies 2D de résistivité électrique. L'interprétation de ces tomographies a été contrainte par les données géologiques disponibles. La figure 2 de l'article dans HESS montrent une structure relativement simple composée de trois principaux faciès :

1. une zone très résistante en surface ($>200 \Omega.m$) correspondant à la zone vadose composée de cailloutis,
2. une couche conductrice ($80-200 \Omega.m$) correspondant à l'aquifère,
3. un substratum très conducteur avec des valeurs de résistivité très faibles ($5-80 \Omega.m$) composé de marnes du Pliocène. Son épaisseur est supérieure à 20 m.

La zone vadose et l'aquifère sont composés de dépôts alluviaux du quaternaire. La tomographie de la figure 1.b de l'article dans GRL montre la présence d'un paléochenal et d'une zone argileuse située à l'Est de la décharge. Cette lentille est également visible sur le profil AB de la figure 2 de l'article dans HESS où la partie Est du profil est marquée par un amincissement de la zone vadose. La présence de paléochenaux et de lentilles d'argiles modifient localement le sens d'écoulement de la nappe aquifère. En effet, juste en aval de la décharge, les mesures piézométriques montrent un écoulement d'Est en Ouest (figure 3 de l'article dans HESS).

5.1.1.2 Géochimie

L'infiltration du lixiviat à partir de la décharge a généré un panache de contamination dans la nappe aquifère. La surveillance du site est assurée par la Communauté des Communes de Marseille qui dispose d'une douzaine de piézomètres de contrôle dans lesquels des mesures géochimiques sont effectuées mensuellement (le piézomètre 7 en amont du site étant pris comme référence) (Fig. 5.2).

La qualité des eaux du panache de contamination a également été étudiée par J.D. Vilomet au moyen des isotopes stables du plomb et du strontium sur 9 piézomètres (Vilomet (2000)). Son étude s'est étalée de 1997 à 2000. Aucune mesure de potentiel rédox n'a été effectuée durant son travail de thèse. Le tableau 1 de l'article dans HESS présente les mesures géochimiques effectuées en 2000 (Vilomet (2000)) et 2002 (Mairie de Marseille).

Les conclusions concernant cette étude géochimique sont les suivantes :

- L'atténuation des métaux lourds et de la matière organique s'effectue principalement dans les trois premiers kilomètres du panache de contamination.
- La géochimie du panache se caractérise par une zone réductrice pour le fer jusqu'au piézomètre 6, ainsi qu'une zone réductrice pour les nitrates jusqu'au piézomètre 21. Il semble que la zone méthanogène soit absente.
- Les mesures de conductivité et de concentration en ions chlorures montrent que le panache de contamination s'étend sur plus de 4 km, avec une superficie d'environ 30 km². Au piézomètre 73 (4.6 km), la concentration en chlorures rejoint le fond géochimique local.
- Les isotopes du plomb mettent en évidence une contamination à longue distance jusqu'au piézomètre 73. En ce point, la contamination des eaux provient à la fois de la décharge (lixiviats), de la pollution atmosphérique et localement de pratiques agricoles renforcées.
- L'écoulement de la nappe phréatique entre les piézomètres 21 et 73 semble être fortement influencé par les hétérogénéités locales (paléochenaux) car la signature isotopique mesurée au piézomètre 21 indique une contamination d'origine atmosphérique, alors que celle mesurée au piézomètre 73 (plus en aval) provient du lixiviat de la décharge.

5.1.2 Résultats des mesures géoélectriques : résumé étendu des articles dans GRL (2003) et HESS (2004) :

L'étude du site d'Entressen par la méthode de résistivité électrique et de potentiel spontané a fait l'objet de deux publications :

- Naudet V., A. Revil, J.-Y. Bottero, and P. Bégassat, Relationship between self-potential (SP) signals and redox conditions in contaminated groundwater, *Geophysical Research Letters*, 30, 5, 10.1029/2001WR000916, 2003
- Naudet V., A. Revil, E. Rizzo, J.-Y. Bottero, and P. Bégassat, Groundwater redox conditions and conductivity in a contaminant plume from geoelectrical investigations, *Hydrology and Earth System Sciences*, 8, 1, 8–22, 2004

Le second article a été sollicité par l'*European Geophysical Society* après que nous reçûmes le prix *YSOPP*² pour le poster présenté dans la session Hydrologie au congrès de l'EGS à Nice en 2003.

5.1.2.1 Les mesures de potentiel spontané

Acquisition des mesures

De Septembre 2001 à Mars 2002, nous avons effectué plus de 2800 mesures de potentiel spontané sur l'ensemble de la zone indiquée sur la figure 5.2 (0.5 km²). Les mesures ont été réalisées avec des électrodes de type Petiau selon la méthodologie d'acquisition développée dans le chapitre 1.4.5. L'espacement entre les électrodes est de 10 m près de la zone contaminée et de 20 m plus en aval du site. La déviation standard sur les mesures est d'environ 20 mV, ce qui reste très acceptable comparé à l'amplitude des signaux PS mesurés (plusieurs centaines de mV).

Une interpolation triangulaire réalisée avec le logiciel Matlab avec un maillage de 10 m, a permis d'obtenir une carte minutieuse des anomalies de potentiel spontané recouvrant la totalité de la zone contaminée (figure 1.A de l'article dans GRL et figure 3 de l'article dans HESS).

Interprétation

La carte PS présente deux principales composantes : la composante d'électrofiltration en aval du site et la composante électro-rédox proche de la source de contamination. En effet, loin du site le signal électrique augmente régulièrement dans le sens d'écoulement de la nappe phréatique. Cette augmentation est associée à la conversion électrocinétique du gradient hydraulique (chapitre 2). En revanche, dans les deux premiers kilomètres de la décharge, le signal PS est fortement négatif avec une amplitude maximale de -400 mV. Une telle amplitude et polarité indiquent que ces signaux PS ne sont ni associés à l'électrofiltration ni à l'électro-diffusion, mais plutôt à un couplage électro-rédox. L'interprétation d'une telle carte PS passe par trois étapes détaillées dans l'organigramme de la figure 8 de l'article HESS :

1. La première étape consiste à estimer la contribution d'électrofiltration sur l'ensemble de la zone d'étude. Pour cela, nous avons utilisé l'équation proposée par Fournier

²Young Scientist Outstanding Poster Paper

(1989) approximée au premier ordre par Revil et al. (2003) (Eq. 2.43 du chapitre 2.3.4). Cette équation relie linéairement le potentiel spontané associée à l'électrofiltration (PS_{ef}) aux variations de hauteur piézométrique de l'aquifère :

$$PS_{ef} = \varphi - \varphi_0 = c'(h - h_0) \quad (5.1)$$

avec φ et h le potentiel électrique et la hauteur piézométrique au point de mesure respectivement, φ_0 et h_0 le potentiel électrique et la hauteur piézométrique au point de référence respectivement, et c' un coefficient de couplage électrocinétique apparent. Pour déterminer ce coefficient de couplage, il faut connaître la hauteur piézométrique sur l'ensemble du site d'étude. Nous disposons pour cela de données issues d'une campagne piézométrique effectuée par le BRGM en 1992 sur la plaine de la Crau. La comparaison des signaux PS mesurés loin de la zone contaminée avec les variations de hauteur piézométrique montre une bonne corrélation ($R^2 = 0,90$) avec un coefficient de couplage électrocinétique apparent de $-10,60$ mV par mètre de hauteur d'eau (fig. 5b de l'article dans HESS).

2. La composante d'électrofiltration de la PS peut alors être calculée sur l'ensemble du site (fig.5a dans HESS) puis retranchée aux mesures PS de terrain (φ_{ter}) pour n'obtenir que la contribution électro-rédox du signal PS (fig.5c dans HESS). Nous appelons cette composante, la composante résiduelle du signal PS telle que :

$$\delta\varphi = \varphi_{ter} - c'(h - h_0) \quad (5.2)$$

3. La dernière étape consiste à déterminer si les gradients de potentiel rédox correspondent à la force électromotrice de la PS. Pour cela, nous avons comparé les valeurs de potentiel rédox mesurées dans les piézomètres de contrôle avec la composante PS résiduelle, précédemment calculée. Les résultats montrent une assez bonne corrélation linéaire ($R^2 = 0,85$) avec un coefficient directeur de $+0,51$.

Ce résultat est en accord avec la théorie de (bio)-géobatterie proposée au chapitre 4.3.5 et montrant au premier ordre une relation linéaire entre le potentiel spontané et la différence de potentiel rédox (Eq. 4.8) telle que :

$$\delta\varphi = \varphi_H - \varphi_{H0} = c'_{EH}(E_H - E_{H0}) \quad (5.3)$$

avec φ_H et E_H le potentiel spontané et le potentiel rédox au point de mesure respectivement, φ_{H0} et E_{H0} le potentiel spontané et le potentiel rédox au point de base respectivement et c'_{EH} le coefficient de sensibilité électro-rédox (sans dimension).

Cette corrélation linéaire peut être utilisée pour convertir la carte PS en une carte de potentiel rédox sur l'ensemble de la zone d'étude. Cette carte permet de délimiter l'extension de la zone réduite du panache de contamination par un contourage de la valeur $E_H = 0$ mV, laquelle est relativement arbitraire (fig.7 de l'article HESS). De cette corrélation, on peut également déduire la valeur du potentiel rédox au niveau de l'électrode PS de référence $E_{HO} = 56,43$ mV. Cette valeur positive, indiquant un environnement oxydant, est en accord avec la localisation de ce piézomètre (en amont hydraulique de la zone contaminée).

La valeur du coefficient de sensibilité électro-rédox $c'_{EH} = 0,51$ déterminée ici est en accord avec le modèle de (bio)-géobatterie basé sur celui de Sato & Mooney (1960) développé pour les gisements de minerais. En effet, les bactéries, localisées au sommet de l'aquifère et séparant ainsi la zone réduite en profondeur de la zone oxydée en surface, servent ainsi de conducteur électronique pour les électrons issus des réactions d'oxydo-réduction. Les lignes de courant électrique partent de la partie réduite du panache pour aboutir à la partie plus oxydée au sommet de l'aquifère. Ainsi, l'amplitude maximale de l'anomalie PS attendue en surface devrait être la moitié d'un potentiel mesuré à l'infini, c'est à dire la moitié du potentiel rédox. A l'opposé, Corry (1985) et Nyquist & Corry (2002) postulent que les mesures PS effectuées à la surface du sol correspondent directement aux valeurs de potentiel rédox du panache de contamination.

5.1.2.2 Les mesures de résistivité électrique

Acquisition des mesures

Dans les panaches de contamination, les concentrations en contaminants organiques et en ions augmentent la conductivité électrique de l'eau, et donc la conductivité électrique du sol ou des sédiments. Ainsi, le panache de contamination devrait être caractérisé par des valeurs de résistivité électrique faibles.

En complément aux mesures PS, nous avons donc réalisé treize profils de résistivité électrique 2D dans le premier kilomètre en aval de la décharge (zone en tirets sur la figure

5.2). Les profils sont localisés sur la carte de la figure 10 de l'article HESS. Les mesures ont été acquises avec le système multi-électrodes de l'ABEM (SAS-4000) décrit dans le chapitre 1.2. Afin d'imager au mieux la limite aquifère/aquitard, nous avons opté pour une configuration Wenner des électrodes car ce dispositif présente à la fois une bonne sensibilité aux variations verticales de résistivité électrique mais aussi un très bon rapport signal-sur-bruit. L'aquitard se situant à une profondeur maximale d'environ 10 mètres, nous avons choisi un espacement entre électrodes de 3 m. Les profils ont été inversés en 2D en utilisant le logiciel RES2DINV de Loke & Barker (1996) décrit dans le chapitre 1.2. L'interprétation a été contrainte par les données géologiques du site issues des forages. Ces profils ont pour but de déterminer les différentes structures géologiques du sous-sol et d'estimer l'extension du panache de contamination en comparant les mesures électriques avec les mesures de conductivité du fluide, disponibles dans les piézomètres de contrôle.

Interprétation

Toutes les acquisitions ont été réalisées le long de profils. En compilant tous les profils, nous avons pu obtenir une vision sous forme de plans horizontaux de la distribution de résistivité électrique à différentes profondeurs. Pour cela, les treizes tomographies 2D ont été interpolées par krigeage avec le logiciel Surfer (pas de la grille d'interpolation de 10 m). La figure 11 de l'article dans HESS présente les 8 plans horizontaux de la conductivité électrique du sous-sol. Une inversion en 3D aurait pu être réalisée mais elle n'aurait pas forcément améliorée la résolution de la tomographie car les variations latérales de résistivité sont faibles.

Dans un milieu poreux isotrope et saturé en eau, la conductivité électrique d'une roche σ peut être reliée à la conductivité du fluide σ_f par la relation de Waxman & Smits (1968) :

$$\sigma = \frac{\sigma_f}{F} + \sigma_s, \quad (5.4)$$

où σ_s est la conductivité de surface, F est le facteur de formation de la roche définit par le rapport de la conductivité de la roche saturée sur la conductivité de la roche sèche. La loi expérimentale d'Archie (1942) $F = \phi^{-m}$ relie ce rapport à la porosité ϕ et au facteur de cimentation m . Dans un sol ne contenant pas de particule argileuse, la conductivité du fluide prédomine sur la conductivité de surface. L'équation 5.4 peut alors se simplifier par :

$$\sigma = \frac{\sigma_f}{F}, \quad (5.5)$$

Nous avons comparé les mesures de conductivité du fluide avec les données de conductivité de la roche issues des tomographies, afin de déterminer une éventuelle corrélation, comme indiquée dans la formule 5.5. Pour cela, nous disposons de 7 piézomètres de contrôle dans lesquels des mesures de conductivité du fluide ont été réalisées par la Mairie de Marseille (Tableau 1 de l'article dans HESS). Sachant que dans cette zone d'étude l'aquifère se situe entre 3 et 8 mètres de profondeur, les valeurs de conductivité de la roche associées à ces piézomètres sont prises au niveau des coupes 2D de résistivité électrique situées aux profondeurs de 3,82 m et 5,56 m. Chacune de ces valeurs correspond à la moyenne des mesures situées dans un périmètre de 3 m autour du piézomètre. Ceci permet d'obtenir une valeur de conductivité de la roche plus homogène et représentative.

La figure 12 de l'article dans HESS montre les corrélations obtenues aux profondeurs de 3,82 m ($R^2 = 0,91$) et de 5,56 m ($R^2 = 0,92$). Ces corrélations montrent que même si l'aquifère est hétérogène à l'échelle centimétrique, il apparaît ici relativement homogène à l'échelle de la mesure géophysique. Lorsque ce n'est pas le cas, les mesures électriques peuvent être couplées aux mesures géoradar pour avoir accès à la porosité et donc au facteur de formation et à la conductivité du fluide (Garambois et al. (2002)).

Ces deux relations linéaires entre conductivité du fluide et conductivité de la roche sont ensuite utilisées pour convertir les coupes 2D de résistivité électrique aux profondeurs de 3,82 m et 5,56 m en coupes 2D de conductivité du fluide (figure 13 de l'article dans HESS). Ces images indiquent la présence d'un panache de contamination fortement conducteur provenant de l'Est de la décharge (zone de la décharge actuellement la plus active). Le panache s'étend d'Est en Ouest avec un élargissement dans le sens d'écoulement de la nappe phréatique, indiquant un transport advectif et dispersif, typique de contaminants se diluant dans la nappe. Plus en aval, un changement de direction du panache est à noter, laissant supposer la présence de paléochenaux perturbant l'écoulement dans la direction Nord-Sud.

5.1.2.3 Conclusion des mesures géoélectriques

Les résultats obtenus avec les mesures PS montrent qu'une bonne interprétation des signaux passe par la connaissance du niveau piézométrique de l'aquifère. Ainsi, si les signaux PS mesurés loin de la zone contaminée sont corrélés avec le gradient piézomé-

trique, la composante électrocinétique peut être enlevée à l'ensemble des mesures PS pour ne conserver que la composante électro-rédox, liée au panache de contamination. Cette composante résiduelle peut alors être comparée aux mesures géochimiques réalisées dans les piézomètres de contrôle.

Cette étude confirme la théorie proposée au chapitre 2.3.4 qui montre qu'au premier ordre la force électromotrice du phénomène électro-rédox correspond aux variations de potentiel rédox dans le panache de contamination. La composante PS liée au potentiel de diffusion des particules ioniques ne peut pas expliquer à elle seule de telles amplitudes du signal PS. En effet, au chapitre 1.4.3, nous avons montré qu'un gradient de concentration d'un décade ne pouvait générer qu'un signal électrique de l'ordre de 15 mV.

Les mesures de résistivité électrique ont permis de caractériser la structure géologique du site d'Entressen. La corrélation des tomographies de résistivité électrique avec les mesures de conductivité du fluide disponibles dans 7 piézomètres a permis de définir la forme du panache de contamination et ses écoulements préférentiels.

Relationship between self-potential (SP) signals and redox conditions in contaminated groundwater

V. Naudet, A. Revil, and J.-Y. Bottero

CNRS-CEREGE, Aix-en-Provence, France

P. Bégassat

ADEME, Angers, France

Received 3 July 2003; revised 14 August 2003; accepted 20 August 2003; published 5 November 2003.

[1] In situ measurements of redox potential are rather difficult to perform and provide only sparse information on its spatial distribution. To delineate redox fronts in a contaminant plume, the self-potential (SP) method can be a helpful complement to geochemical measurements. Here, we apply the SP method to the Entressen municipal waste landfill (south-eastern France) over a 20 km² area. The results show a large negative SP-anomaly of ~ -400 mV with respect to a reference station taken outside the contaminant plume. Once removed the electrokinetic component associated with groundwater flow, the residual self-potential signals are linearly correlated with in situ measurements of redox potential. We propose a quantitative relationship between self-potential and redox potential, which would be used to invert self-potential measurements in terms of in situ redox potential values in contaminant plumes.

INDEX TERMS: 5109 Physical Properties of Rocks: Magnetic and electrical properties; 5139 Physical Properties of Rocks: Transport properties; 1832 Hydrology: Groundwater transport; 4851 Oceanography: Biological and Chemical: Oxidation/reduction reactions; 1831 Hydrology: Groundwater quality. **Citation:** Naudet, V., A. Revil, J.-Y. Bottero, and P. Bégassat, Relationship between self-potential (SP) signals and redox conditions in contaminated groundwater, *Geophys. Res. Lett.*, 30(21), 2091, doi:10.1029/2003GL018096, 2003.

1. Introduction

[2] The knowledge of redox potential is crucial in understanding the evolution of contaminant plumes. However, direct measurements of this parameter in the field are difficult. To get accurate redox values, many constraining precautions must be taken, like avoiding the entrance of O₂ into the sampling cell. These measurements are time-consuming because quasi-equilibrium conditions must be reached in order to obtain truly representative values (Christensen *et al.* [2001]). In addition, the determination of the spatial distribution of the leachate properties requires a large number of sampling wells. Consequently, it is not surprising that very few representative maps of the redox potential distribution have been established to date.

[3] It follows that a geophysical method sensitive to the redox potential distribution into the contaminated aquifer would be particularly welcome. The self-potential method, based on passive measurement of the natural electrical

potential at the ground surface, offers such a possibility. Several field studies carried out over waste dumps show negative SP values in comparison with a reference electrode located in an undisturbed area (Weigel [1989], Hämmann *et al.* [1997], Vichabian *et al.* [1999], Nyquist and Corry [2002]). These electrical anomalies could be the signature of oxido-reduction phenomena occurring at depth in the contaminated groundwater. Here, we present the results of a SP survey downstream of the Entressen landfill (south-eastern France). A large negative SP-anomaly is detected near the redox front. The minimum value (~ -400 mV) is located near the settling basins. A comparison with the available geochemical data suggests that this SP anomaly can be attributed to high redox potential gradients in this area.

2. The SP Method

[4] The self-potential signals are naturally occurring electric field measured at the ground surface with non-polarisable electrodes. The origin of SP has two main components: (1) the electrokinetic contribution associated with groundwater flow through the permeable soil and (2) oxido-reduction phenomena. The underlying physics of electrokinetic phenomena is fairly well established. SP-signals and hydraulic head gradients are correlated through an electrokinetic coupling coefficient, which ranges from -10 mV/m to -1 mV/m of hydraulic head (e.g., Revil *et al.* [2003]). However, no theoretical model has been established to tie the strength of SP-signals to redox potential gradients, except for ore deposits sites (e.g., Bigalke and Grabner [1997]). Timm and Möller [2001] show that redox potential gradients are the source of negative SP-anomalies with respect to a reference electrode taken in an undisturbed area.

3. Presentation of the Site and Field Survey

[5] The Entressen landfill (Figure 1a) is the biggest open-air landfill in Europe with about 600,000 tons per year of municipal and domestic wastes stored since 1912. The landfill extends over ~ 0.5 km² and reaches a height of 30 meters. Landfill leachates percolate to a shallow unconfined aquifer (1–8 meters depth) formed by the old alluvial plain of the Durance river. The portion of the aquifer impacted by the landfill is composed of quaternary alluviums, including calcareous, metamorphic, and endogenous stones. The hydraulic conductivity is high ($K = 8.5 \cdot 10^{-3}$ m/s), except for

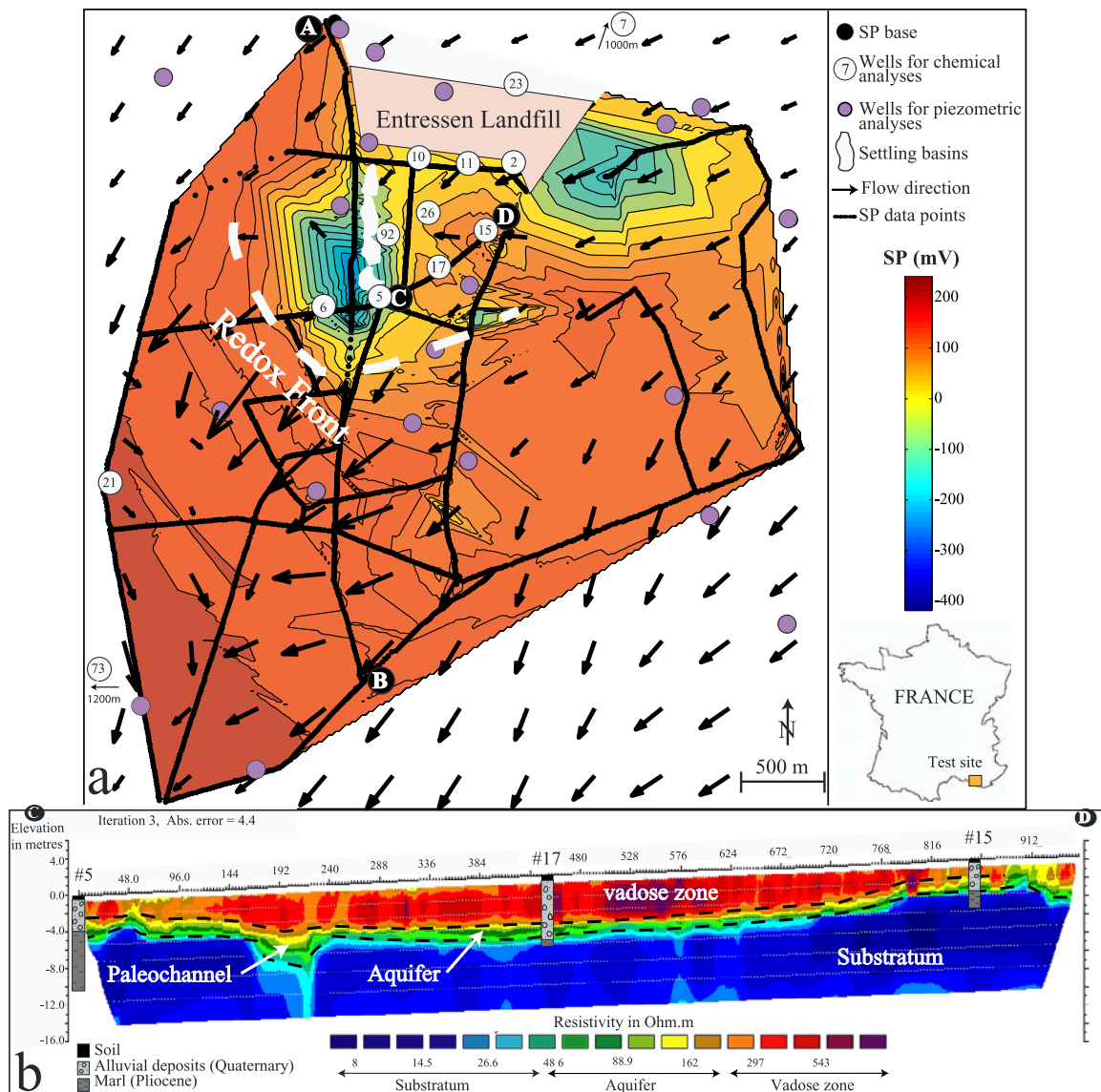


Figure 1. (a). Self-potential map obtained from a linear interpolation of over 2800 SP measurements (black dots). The electrode spacing is 10 m in the first two kilometers from the landfill and 20 m elsewhere. Numbered open-circles correspond to the piezometers where geochemical analyses are available. Arrows indicate the groundwater flow directions determined from about thirty piezometric head data. (b). Electrical Resistivity Tomography (ERT) with a Wenner- α configuration (profile CD, 1a). The unit electrode spacing is 3 meters. Note the presence of paleochannels of the Durance river.

the East side of the landfill where $K \approx 10^{-6}$ m/s because the presence of a clay-rich lens, which reaches the ground-surface. The thickness of the impermeable substratum is >20 m and composed of marls of Pliocene age (Colomb and Roux [1978]). As a preliminary step, we performed an electrical resistivity tomography (ERT) using the ABEM multi-electrode equipment. The profile shown in Figure 1b, constrained by data from 3 boreholes, reveals the shallow aquifer underlying the marly substratum. The overall groundwater flow direction is NE-SW but a few high transmissivity paleochannels locally modify the flow direction (Figure 1b). The hydraulic gradient is 3‰ and the water level change over the year is around one meter (Vilomet *et al.* [2001]). Few piezometers are available for groundwater quality information (Figure 1a). The methodology and

results of the geochemical sampling and measurements performed between 1998 and 2000 were discussed in Vilomet *et al.* [2001]. Their study shows that the contaminant plume extends to a maximum of 4.6 km away from the landfill (down to well #73) with an anaerobic zone located in the two first kilometers (down to well #6). Chemical analyses and redox potential are there available for comparison with the SP measurements.

[6] From September 2001 to March 2002, we carried out a SP survey using a high-impedance voltmeter (100 M Ω), insulated single-conductor wire (500 m) and 2 non-polarisable Pb/PbCl₂ Petiau electrodes. We used a combination of the fixed-base and the gradient configuration techniques to reduce the influence of electro-telluric variations and cumulative errors (see Perrier and Morat [2000]). One

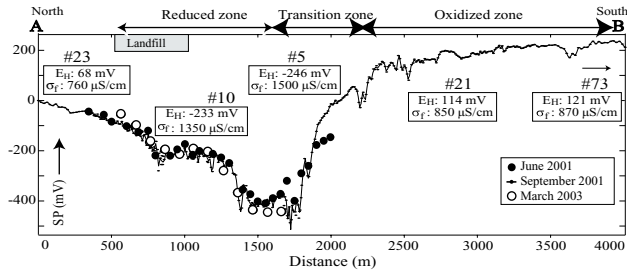


Figure 2. North-South SP-profile located on Figure 1a. Electric conductivity of the ground water (σ_f) and redox potential (E_H) measured into wells #23, #10, #5, #21 and #73 correlate with the SP anomaly. Also note the good stability of the SP signals over time.

electrode was the stationary base electrode while the other was moved to each measurement station in order to scan the electrical potential at the ground surface. The base station is changed all the 500 m. To improve electrical contact between the ground and the electrode at each station, including the base station, small holes were dug and filled with a salty bentonite mud. Additional diffusion potentials can occur at electrodes set up in this way, but their influence vanishes when measurements are made between two electrodes in contact with the ground in the same way. To reduce cumulative errors, survey lines were designed to form a web with numerous tie-in points. Tie-in loop closure errors were distributed among all the readings around each loop. The data reproducibility was better than 10 mV and the signal was very stable during the year as shown by repeating the survey along the same profile (Figure 2).

4. Results and Discussion

[7] Note a general increase of the SP signals along the groundwater flow direction in Figure 1a, corresponding to the electrokinetic conversion of the hydraulic head. In the South part of this field, geochemical analyses and redox values indicate an aerobic area with no contamination (wells #21 and #73, Table 1). In this area, we find an excellent correlation between the self-potential φ (in mV) and the piezometric head difference ($h - h_0$) (in m) with h_0 the piezometric head level at the SP base station. Such

Table 1. Chemical Analyses Realized by the City of Marseille (11/2001) and by Vilomet *et al.* [2001] for the Piezometer #6 and the Dissolved O_2 Concentration % of Saturation (01/2000)

Wells	E_H (mV)	σ_f ($\mu S/cm$)	SO_4^{2-} (ppm)	Cl^- (ppm)	NH_4^+ (ppm)	O_2 (%)
2	-126	7400	280	765	960	1.63
5	-246	1500	160	110	1.3	—
6	—	1520	200	110	—	4.5
7	138	670	100	24	0.1	63.8
10	-233	1350	120	105	46	4.9
11	-244	3700	180	425	185	1.96
15	-237	5500	140	920	250	1.35
17	-52	910	140	61	3	—
21	114	850	120	48	0.3	9.76
23	68	760	110	25	0.2	—
26	-70	2300	270	235	55	—
73	121	870	130	51	0.1	50
92	-63	1150	160	100	63	—

a correlation results from the electrokinetic contribution to self-potential. Based on the first-order linear relationship determined by Revil *et al.* [2003], the analyse of the data located in the South part of the studied site yields $\varphi = -10.60(h - h_0) + 56.10$. This equation is used to remove the electrokinetic contribution to the SP-signals measured on the site.

[8] The first two kilometers downstream the landfill are strongly anaerobic. The concentration of dissolved electron acceptors (O_2 , SO_4^{2-}) and the redox potential are reduced in this area (wells #2, #10, #11, #15, #17, #92, Table 1). In this region, the SP signal displays a strong negative anomaly of ~ -400 mV close to the settling basins. This prominent SP anomaly can be attributed to a basin leak and/or the presence of a redox front. Figure 2 shows a North-South profile across the zone where geochemical changes are observed. The SP-signal decreases progressively in the anaerobic zone, then drastically increases through the redox front, and finally reaches normal background values in the more oxidized zone. Along this profile, the negative SP anomaly is therefore well correlated with the redox potential in the contaminant plume. On Figure 3b, we plot the redox potential versus self-potential residuals obtained by removing the electrokinetic contribution to the SP. The data from wells #7, #26, and #92 were rejected because they did not have corresponding SP measurement but interpolated SP value. Since well #15 is above the clay lens and shows unusual variations during the year, this point is not considered for calculating the correlation. We obtain a reasonable correlation ($R^2 = 0.85$) between the residual self-potential

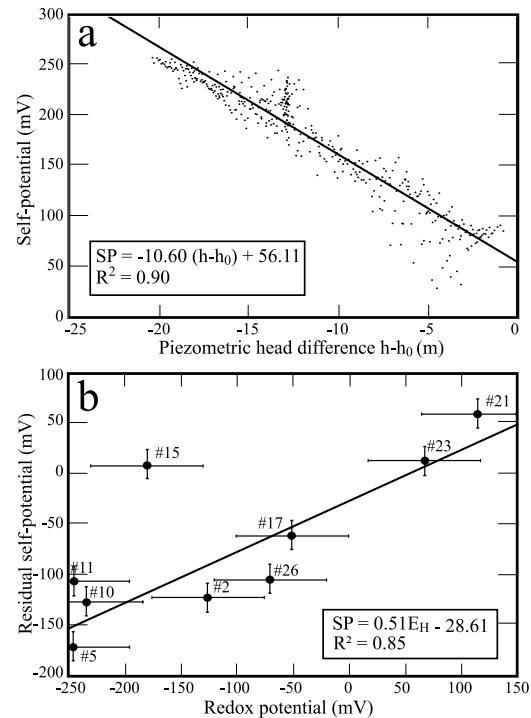


Figure 3. (a). Self-potential signals (in mV) versus hydraulic head variations in the South part of the studied zone and with h_0 taken at the SP base station. (b). Redox potential measured with an error of ± 50 mV (Table 1) versus the residual self-potential estimated with an error of ± 20 mV.

(i.e., corrected from the electrokinetic effect) and redox potential measurements with a slope of 0.51 ± 0.09 . Without removing the electrokinetic component to the SP-values the correlation was $R^2 = 0.61$.

[9] The thermodynamic source of the SP signals corresponds to a gradient of redox potential. The transfer of charges between the different redox zones would be provided either by diffusion of ionic species and/or migration of electron through biofilms of bacteria. Indeed, micro-organisms derive energy from redox reactions to maintain life-sustaining processes (Christensen *et al.* [2001]), and when local conditions are favourable (oxygen and organic-contaminants), they develop as biofilms through the connected porosity (Vayenas *et al.* [2002]). Recent researches on micro-organisms of marine sediments realized both in the laboratory (Bond *et al.* [2002], Tender *et al.* [2002]) and in the field (Delong [2002]) demonstrated that electricity can be produced from marine sediments owing to bacterial activity.

[10] From these considerations, we propose a formulation derived from the hydroelectric phenomena (Revil *et al.* [2003]). Assuming that the redox potential E_H (in V) is analogous to the hydraulic charge h in electrokinetic phenomena, the total current density \mathbf{j} (in A m^{-2}) is given by $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} + \mathbf{j}_s$, where σ is the electrical conductivity of the porous rock (S m^{-1}), $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ the electrical field (in V m^{-1}), φ the self-potential associated to redox effect (in V), \mathbf{j}_s (in A m^{-2}) the source current density $\mathbf{j}_s = \sigma \nabla(C_H E_H)$, and C_H a dimensionless sensitivity coefficient relating the resulting electrical potential variation to the redox potential difference E_H . This coefficient can be obtained from the field data by correlating the in situ redox potential measurements to the local value of SP. From Figure 3b, $C_H \equiv (\partial\varphi/\partial E_H)_{\mathbf{j}=0} = 0.51 \pm 0.09$.

5. Concluding Statements

[11] The present study suggests that organic-rich contaminated plumes behave like geobatteries. These geobatteries are a source of an electrical field, which signature can be recorded at the ground surface as self-potential signals. A reasonable correlation was obtained between self-potential corrected from the electrokinetic effect and redox variations. Additional research works need to be carried out to understand the role of the biofilms and the physics of this phenomenon. Then, with a model of such geobattery, inverse problem algorithms will be used to constrain the redox potential distribution of the contaminant plume from SP measurements performed at the ground surface.

[12] **Acknowledgments.** We thank the city of Marseille for access to the site and for the chemical analyses. Financial support by ADEME, CNRS, and the Ministère de la Recherche et de l'Éducation Nationale (ACI-Jeune #0693 to A. Revil, and ACI "Eau et Environnement") is acknowledged. We thank B. Hamelin for his support, D. Hermitte, E. Rizzo, and M. Pessel for their help in the field, G. Bourrié and F. Trolard for fruitful discussions. We thank the two referees and the A.E. J. Famiglietti for their constructive reviews.

References

- Bigalke, J., and E. W. Grabner, The Geobattery model: A contribution to large scale electrochemistry, *Electrochim. Acta*, 42, 3443–3452, 1997.
- Bond, D. R., D. E. Holmes, L. M. Tender, and D. R. Lovley, Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments, *Science*, 295, 483–485, 2002.
- Christensen, T. H., P. Kjeldsen, P. L. Bjerg, D. L. Jensen, J. B. Christensen, A. Baun, H. J. Albrechtsen, and G. Heron, Biogeochemistry of landfill leachate plumes, *App. Geochem.*, 16, 659–718, 2001.
- Colomb, E., and R. M. Roux, La Crau, données nouvelles et interprétations, *Géologie Méditerranéenne*, 5, 303–324, 1978.
- Hämmann, M., H. R. Maurer, A. G. Green, and H. Horstmeyer, Self-potential image reconstruction: Capabilities and limitations, *J. Environ. Eng. Geophys.*, 2, 21–35, 1997.
- Delong, E., L'électricité bactérienne, plus qu'une curiosité, *La Recherche*, 358, 17, 2002.
- Nyquist, J. E., and C. E. Corry, Self-potential: The ugly duckling of environmental geophysics, *The Leading Edge*, 21, 446–451, 2002.
- Perrier, F., and P. Morat, Characterization of electrical daily variations induced by capillarity flow in the non-saturated zone, *Pure Appl. Geophys.*, 157, 785–810, 2000.
- Revil, A., V. Naudet, J. Nouzaret, and M. Pessel, Principles of electrography applied to self-potential electrokinetic sources and hydrogeological applications, *Water Resour. Res.*, 39(5), 1114, doi:10.1029/2001WR000916, 2003.
- Tender, L. M., C. E. Reimers, H. A. Stecher, D. E. Holmes, D. R. Bond, D. A. Lowy, K. Pilobello, S. J. Fertig, and D. Lovley, Harnessing microbially generated power on the seafloor, *Nat. Biotechnol.*, 20, 2002.
- Timm, F., and P. Möller, The relation between electric and redox potential: Evidence from laboratory to field experiments, *J. Geochem. Explor.*, 72, 115–127, 2001.
- Vayenas, D. V., E. Michalopoulou, G. N. Constantinides, S. Pavlou, and A. C. Payatakes, Visualization experiments of biodegradation in porous media and calculation of the biodegradation rate, *Adv. Water Resour.*, 25, 203–219, 2002.
- Vichabian, Y., P. Reppert, and F. D. Morgan, Self potential mapping of contaminants, *Proceedings of the Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems*, March 14–18, SAGEEP, 1999.
- Vilomet, J. D., B. Angeletti, S. Moustier, J. P. Ambrosi, M. Wiesner, J.-Y. Bottero, and L. Chatelet-Snidaro, Application of strontium isotopes for tracing landfill leachates in groundwater and geochemistry of the plume, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 23, 4675–4679, 2001.
- Weigel, M., Self-potential surveys on waste dumps-Theory and practice in detection of subsurface flow phenomena, *Lecture Notes in Earth Sciences*, 27, Springer-Verlag, Berlin, 109–120, 1989.

V. Naudet and A. Revil, CNRS-CEREGE, Hydrogeophysics and Porous Media, 13545 Aix-en-Provence, France. (naudet@cerege.fr; revil@cerege.fr)

J.-Y. Bottero, CNRS-CEREGE, Physico-Chemistry of Interfaces, 13545 Aix-en-Provence, France.

P. Bégassat, ADEME, BP 406, 49004 Angers, France.

Groundwater redox conditions and conductivity in a contaminant plume from geoelectrical investigations

V. Naudet¹, A. Revil¹, E. Rizzo¹, J.-Y. Bottero² and P. Bégassat³

¹CNRS-CEREGE, Dept. of Hydrogeophysics and Porous Media, Aix-en-Provence, France

²CNRS-CEREGE, Dept. of Interfacial Chemistry, Aix-en-Provence, France

³ADEME, 2, Square La Fayette BP 406, Angers, France

E-mail for corresponding author: revil@cerege.fr

Abstract

Accurate mapping of the electrical conductivity and redox potential of groundwater is important in delineating the shape of a contaminant plume. A map of redox potential in an aquifer is indicative of biodegradation of organic matter and of concentrations of redox-active components; a map of electrical conductivity provides information on the mineralisation of the groundwater. Both maps can be used to optimise the position of pumping wells for remediation. The self-potential method (SP) and electrical resistivity tomography (ERT) have been applied to the contaminant plume associated with the Entressen landfill in south-east France. The self-potential depends on groundwater flow (electrokinetic contribution) and redox conditions ('electro-redox' contribution). Using the variation of the piezometric head in the aquifer, the electrokinetic contribution is removed from the SP signals. A good linear correlation ($R^2=0.85$) is obtained between the residual SP data and the redox potential values measured in monitoring wells. This relationship is used to draw a redox potential map of the overall contaminated site. The electrical conductivity of the subsoil is obtained from 3D-ERT analysis. There is good linear correlation ($R^2=0.91$) between the electrical conductivity of the aquifer determined from the 3D-ERT image and the conductivity of the groundwater measured in boreholes. This indicates that the formation factor is nearly homogeneous in the shallow aquifer at the scale of the ERT. From this correlation, a map of the pore water conductivity of the aquifer is obtained.

Keywords: self-potential, redox potential, electrical resistivity tomography, fluid conductivity, contaminant plume

Introduction

In industrialised countries, over 1 kg of municipal and domestic waste is produced per day, per inhabitant; most of it is deposited in municipal landfills. In the last decade, the increasing public concern with groundwater management problems due to waste disposal has generated significant hydrogeological and geochemical research activity. This research concerns, for example, the mapping of the redox potential and the electrical conductivity of the groundwater, which are two key-parameters for the characterisation of contaminant plumes and for site remediation technologies (Christensen *et al.*, 2000, 2001; Kemna *et al.*, 2002). The redox potential is sensitive to organic matter associated with landfill leachate and its biodegradation by bacterial colonies plus the presence of specific electro-redox components (Atlas, 1981; Christensen *et al.*, 2000, 2001; Vayenas *et al.*, 2002). The conductivity of the groundwater indicates its

ionic strength and its degree of ionic mineralisation, e.g. elevated concentrations of heavy metals. Mapping these two parameters in the field by classical geochemical methods is often difficult because borehole measurements are expensive and invasive and provide only scarce information. In addition, these measurements are time-consuming and can perturb local equilibria. For groundwater sampling in observations wells, the samples are taken after 30 minutes of purging when the geochemical parameters are constant. Also, the introduction of a sampling cell into a borehole generates disturbances due to the introduction of oxygen, which perturbs *in situ* redox potential measurements. Establishment of steady state conditions in a borehole can then take from a few hours to a few weeks (Christensen *et al.*, 2000; Schulte-Ebbert and Hofmann, 2000). Consequently, few properly constrained maps of redox potential have been obtained to date over contaminated sites.

Driven by the need for a cost-effective and a more continuous characterisation of contaminated groundwater, growing interest has emerged very recently in the use of non-intrusive geophysical methods (Aristodemou and Thomas-Betts, 2000; Yaramanci, 2000; Buselli and Lu, 2001; Kemna *et al.*, 2002; Nimmer and Osiensky, 2002). In the present study, piezometric level data, geochemical measurements and geo-electrical methods (self-potential and electrical resistivity) have been combined in mapping the redox potential and the electrical conductivity in the contaminant plume associated with the migration of leachate

from the municipal landfill of Entressen, in south-east France (Fig. 1).

The self-potential (SP) method involves the passive measurement of the electrical potential distribution at the ground surface of the Earth with non-polarisable electrodes; SP anomalies are associated with charge polarisation mechanisms occurring at depth and the method is sensitive to both fluid flow and redox conditions in the contaminant plume. Electrical resistivity tomography (ERT) is the measurement of the electrical field associated with the injection of current at the ground surface or in boreholes

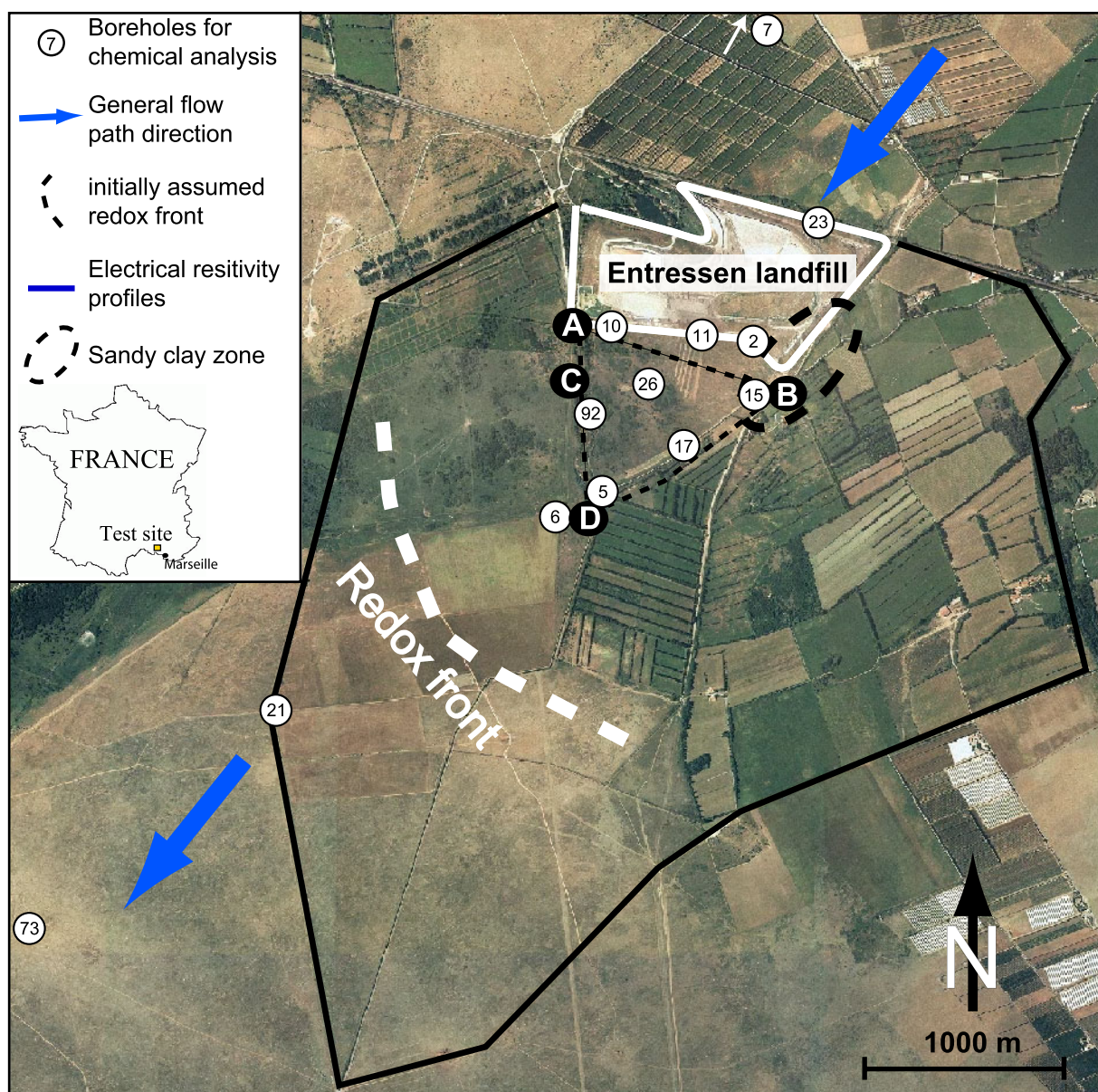


Fig. 1. Location of the Entressen landfill in the South-East of France near the city of Marseille. The dotted triangle ABD represents the area of the electrical resistivity measurements and black lines delineate the extension of the self-potential measurements. The position of the redox front, deduced from chemical analyses in the boreholes (numbered open-circles), is also represented.

(e.g. Binley *et al.*, 2002); this method images the subsurface in terms of electrical resistivity distribution. To map the electrical conductivity of the groundwater in the contaminant plume, 3D geo-electrical information has been combined with geochemical data. The SP method is usually used to characterise subsurface fluid flow phenomena (Fournier, 1989; Doussan *et al.*, 2002; Revil *et al.*, 2002; Titov *et al.*, 2002). However, because there are very few quantitative interpretations of self-potential anomalies in the context of contaminated sites (Minsley *et al.*, 2003), this paper may be the first quantitative method developed to interpret self-potential data over a contaminant plume associated with landfill leachate.

Field Survey

THE ENTRESSEN LANDFILL

The Entressen landfill in south-east France is near Marseille, in the ‘La Crau’ alluvial plain (Fig. 1), formed by old deposits of the River Durance, which, during the Pleistocene, flowed from there directly into the Mediterranean. The Entressen landfill has been active since 1912. Currently, about 600 000

tons per year of new municipal and domestic waste are stored directly on the ground without a bottom liner. The site covers about 0.5 km² and its maximum height is 30 m. Borehole data available over the area indicate that the portion impacted by the leachate comprises shallow quaternary alluviums, which contain calcareous, metamorphic and endogenous stones. The thickness of this sequence is variable but is always less than 12 m. (Fig. 2). The substratum is composed of impermeable marls of Pliocene age (thickness > 20 m). The interface between the alluvium sequence and the marls exhibits paleochannel structures. The piezometric data indicate that an unconfined aquifer exists between 2 and 12 m below ground level. The average piezometric gradient of this shallow aquifer is 3‰ and the water level change over the year is around one metre. This small yearly variation, surprising at first in this region, is due to agricultural irrigation during the dry season. In general, groundwater flows from the north-east to the south-west. However, there are some local flow path heterogeneities. For example, just in front of the landfill, the groundwater flow direction turns westward because of some paleochannels as mentioned above. The presence of a clay lens in the eastern part of the landfill also affects the flow

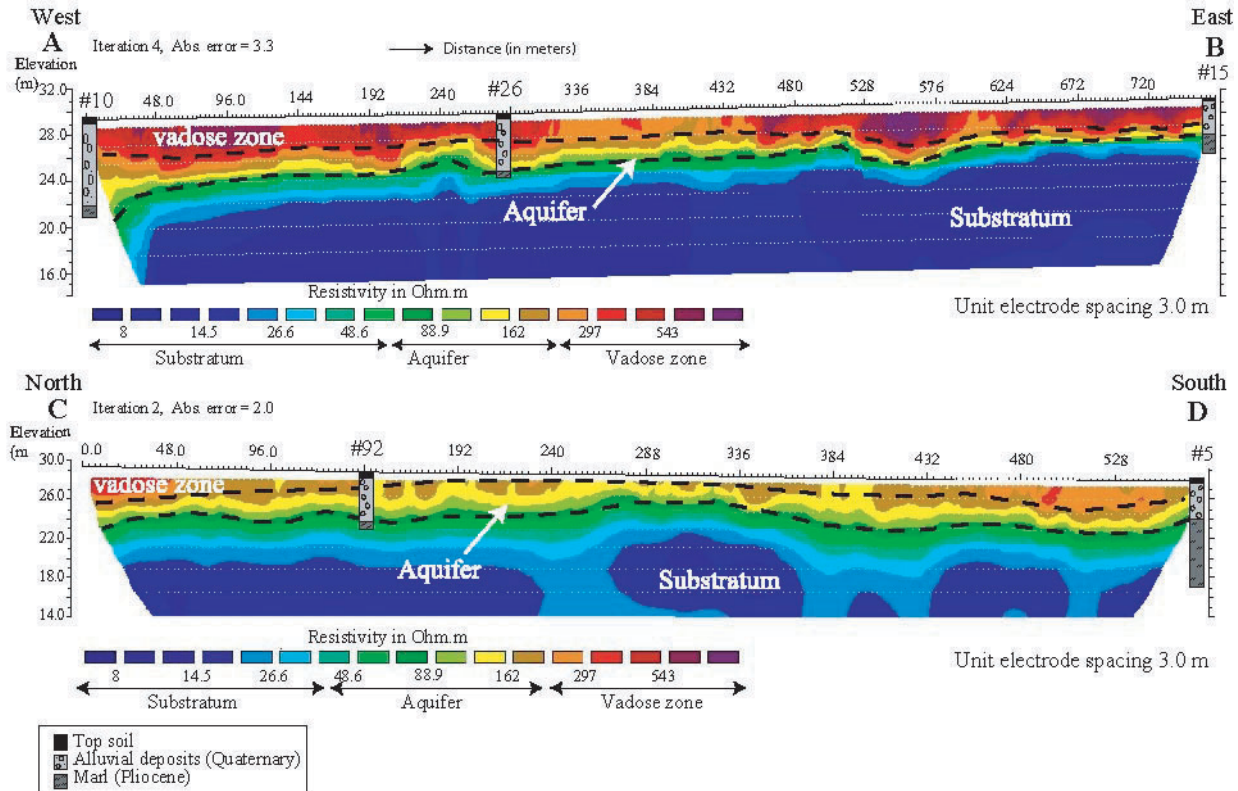


Fig. 2. 2D-electrical resistivity tomography (ERT) (Wenner configuration, electrode spacing 3 m, absolute error given in %). The profiles were inverted using the robust inversion scheme proposed in RES2DINV including topography. Geological borehole data constrain the geological interpretation.

path there (Figs. 1 and 2).

Twelve wells currently monitor the quality of groundwater downstream (Fig. 1) plus a reference well (#7) upstream which acts as the geochemical reference to the pristine aquifer. Table 1 presents the geochemical analyses performed by the municipality of Marseille and by Vilomet *et al.* (2001). The plume is delineated and characterised by high values of the electrical conductivity of the water and chloride concentrations. Wells 7, 21, 23 and 73 are located in an oxidised zone because of positive redox potential values, low electrical conductivity values of the groundwater and low concentrations of Fe(II) and Mn(II). The location of the redox front in Fig. 1 has been determined using these redox potential and geochemical data. A change from negative redox potential (reducing zone) to positive redox potential (oxidising zone) indicates the presence of a redox front, which lies between wells 5 and 21. Because of the lack of boreholes for geochemical analyses in this zone, this location is not very precise so the self-potential method has been used to improve it. Vilomet *et al.* (2001) have also applied lead and strontium isotopes to characterise the different sources of contaminants and to delineate the maximum extension of the contaminant plume. They showed contamination up to 4.6 km away from the landfill (down to well #73, Fig. 1). Part of the contamination between wells #6 and #21 is associated with agricultural fertilisers. The geochemical analyses show that the electron acceptors (oxygen, nitrate, Mn(IV) and Fe(III)-phases and sulphate) are subsequently reduced in the first kilometres downstream of the landfill (before well #6). The high concentration of

iron Fe^{2+} ($\approx 21 \text{ mg l}^{-1}$ in well #15) and its reduced concentration in wells #6 ($7 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$) and #21 ($<5 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$) indicate the presence of a redox front between wells #6 and #21 (Fig. 1 and Table 1). The redox front is established by the depletion of oxidised manganese and iron minerals in the solid phase, which explains the increase in the concentration of the reductively released ions in the aqueous phase (Table 1). However, because of a lack of monitoring wells for such a large contaminant plume, the hydrogeology and geochemistry of the site are not well determined. There is a large uncertainty regarding the precise location of the redox front between wells #6 and #21 (Fig. 1).

SELF-POTENTIAL INVESTIGATIONS

The self-potential method consists in passive measurements, at the ground surface or in boreholes, of natural electrical potential disturbances called self-potential anomalies, which are associated with some polarisation mechanisms occurring at depth. In the case of contaminated groundwater, the origin of SP signals comprises two main components: (1) an electrokinetic component associated with groundwater flow (Fournier, 1989; Birch 1998; Titov *et al.*, 2002) and (2) an electrochemical component associated with oxidation-reduction reactions (Nyquist and Corry 2002; Naudet *et al.*, 2003). Noise sources are associated mainly with telluric currents and cultural noise.

The equipment required to map the self-potential is a MX20 Metrix-multimeter ($\sim 10^8 \Omega$ internal impedance), one reel of wire (500 m long), and two non-polarising Pb/PbCl₂

Table 1. Chemistry of the monitoring boreholes. All the data came from the municipality of Marseille, which manages the landfill. Mn(II) and Fe(II) were measured by Vilomet *et al.*, 2001. All the data are mean values over the year 2002, except for redox potential measured in 11/2001 and for Vilomet's data performed in 01/2000. DCO is the Direct Chemical Oxidation representative of the organic and chemical pollution.

Wells	$Eh(mV)$	$\sigma_f(\mu S \text{ cm}^{-1})$	$NH_4^+(mg \text{ l}^{-1})$	$NO_3^-(mg \text{ l}^{-1})$	$Mn^{2+}(\mu g \text{ l}^{-1})$	$Fe^{2+}(\mu g \text{ l}^{-1})$	$SO_4^{2-}(mg \text{ l}^{-1})$	$Cl(mg \text{ l}^{-1})$	$DCO(mg \text{ l}^{-1})$
#2	-126	7984	960	<0.4	336	20770	280	765	1015
#5	-246	1162	1.3	0.4	-	-	160	110	55
#6	-	-	-	12.2	761	7	200	110	-
#7	138	673	0.1	16.6	<2	<5	100	24	32
#10	-233	1280	46	<0.4	497	90	120	105	67
#11	-244	3388	185	<0.4	120	864	180	425	264
#15	-237	5735	250	1.6	308	21390	140	920	1500
#17	-52	760	3	1	-	-	140	61	30
#21	114	1127	0.3	23	<2	<5	120	48	33
#23	68	765	0.2	12	-	-	110	25	30
#26	-70	2176	55	<0.4	-	-	270	235	142
#73	121	824	0.1	16.5	<2	<5	130	51	30
#92	-63	2253	63	<0.4	-	-	160	100	130

‘Petiau’ electrodes chosen for their stability (Petiau, 2000). The electrodes comprise a rod of lead immersed in kaolinite saturated by a KCl/PbCl₂ solution. One electrode is used as a fixed base station while the roving electrode is moved to each measurement station to scan the electrical potential at the ground surface. To ensure uniform ground contact between the electrodes, small holes (~10 cm) were dug at each station, including the base station, and filled with ~50 g of salty bentonite mud. As the soil was dry and rocky, the addition of bentonite mud improved the electrical contact with the ground and averaged the signal over a larger surface area of contact. In addition, to reduce the influence of local heterogeneities, the SP signal was measured in five different holes inside a 1 m²-circle at each measurement station. The selected SP value was, therefore, an average of these five measurements. These measurements had a standard deviation of 15–20 mV which gave an estimate of the precision.

The gradient method, also called the ‘leapfrog’ technique, was combined with the fixed base station configuration to

reduce cumulative errors and electro-telluric noise caused by variations in the earth’s magnetic field and cultural sources (Corwin, 1990). To obtain a consistent map, survey lines were interconnected at numerous tie-in points to form loops. Based on Kirchoff’s law, outside a source volume, the sum of the potential drops along a closed loop should tend to zero. If not, the tie-in loop closure errors are redistributed over the base stations of the loop, effectively closing the SP loop. In the present case, this corresponded approximately to a residual error of 5 mV per base station. Then, all the SP data are referenced to a unique base station upstream of the landfill. From a SP study carried out from September 2001 to March 2002, with a 10 m sampling spacing near the landfill and a 20 m sample spacing in the southern part of the site (Naudet *et al.*, 2003), a contour plot with triangular interpolation provided the self-potential map shown in Fig. 3. The interpolations were performed using the linear gridding option of Matlab® software with a grid spacing of 10 m.

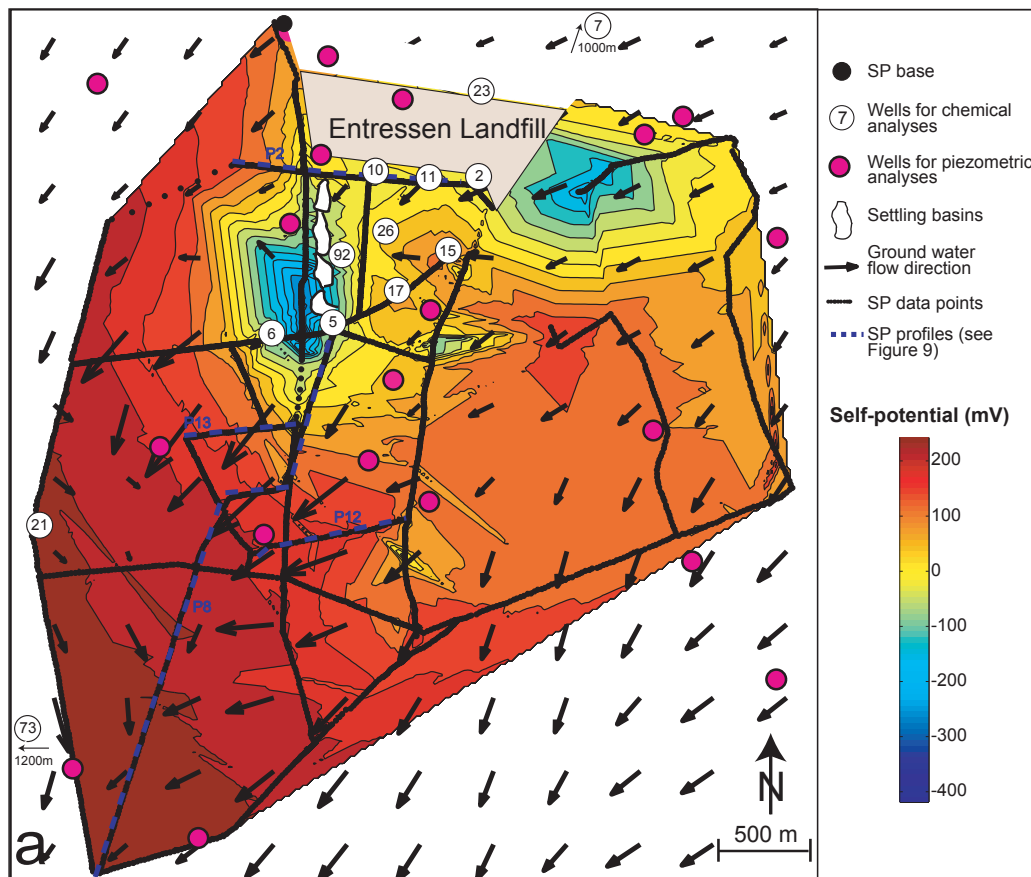


Fig. 3. Self-potential map (in mV) obtained by linear interpolation using Matlab, with a 20 m grid. Black dots correspond to the 2800 SP-measurements made in the field. The electrode spacing is 10 m in the first two km from the landfill and 20 m elsewhere. The arrows correspond to the piezometric gradient determined from a triangular interpolation of around forty piezometric head measurements in all the alluvial plain.

ELECTRICAL RESISTIVITY TOMOGRAPHY

In addition to the SP survey, 13 electrical resistivity tomographies (ERT) were effected in the first km downstream of the landfill indicated by the triangle ABD in Fig. 2. These tomographies (1) imaged the vadose zone, the aquifer and the marly aquitard, which are units with strongly contrasting resistivity and (2) correlated electrical conductivity (i.e. inverse of electrical resistivity) determined by ERT with the electrical conductivity of the contaminated groundwater measured in boreholes (Table 1). The ABEM multi-electrode Terrameter (SAS-4000) was used with the Wenner configuration and a set of 64 standard stainless electrodes inserted some 10–15 cm into the ground. The Wenner array was selected because of its good sensitivity to vertical changes in subsurface resistivity (i.e. to horizontal structures), and its very good signal-to-noise ratio. The 13 2D-electrical resistivity profiles were operated using a uniform electrode spacing of 3 m and several roll-overs of the set of electrodes.

Interpretation

SELF-POTENTIAL

Background in contaminated sites

The SP signals measured over a contaminated site are associated with two effects: (1) an electrokinetic component associated with the variation of the piezometric head of the aquifer and (2) an electrochemical component associated with the occurrence of oxidoreduction processes. The first contribution is due to the movement of groundwater in the connected pore space in the permeable media. Field experiments showed that this process creates a positive SP anomaly in the flow direction when the reference was taken upstream (Fournier, 1989; Birch, 1993, 1998; Revil *et al.*, 2002; Naudet *et al.*, 2003). The physics of this contribution are well known (Revil *et al.*, 1999).

On the other hand, the underlying physics of SP signals associated with redox phenomena in contaminated sites are not well understood. Various authors (Weigel, 1989; Hämman *et al.*, 1997; Vichabian *et al.*, 1999; Nyquist and Corry, 2002; Nimmer and Osiensky, 2002; Naudet *et al.*, 2003) have observed clear negative SP anomalies associated with contaminant plumes. They suggest that these electrical signals are associated with redox reactions occurring in the contaminant plume. However, to date, there are no useable quantitative interpretation schemes to map the redox potential from a SP map.

Redox environment in contaminant plume

Before an interpretation scheme of self-potential anomalies

is proposed, it is instructive to consider the conditions required for the existence of natural geobattery processes in an organic-rich contaminant plume.

The entry of strongly reduced landfill leachate into the pristine aquifer (often oxidised) modifies the redox environment (Fig. 4). The reduced leachate is rich in both organic matter and NH_4 , with a great capacity to donate electrons during redox reactions and especially during biodegradation reactions catalysed by bacteria. The oxidation of organic matter is associated with corresponding reduction reactions, including that of oxygen to water, nitrite to elementary nitrogen N_2 , manganese(III/IV) to manganese(II), iron(III) to iron(II), sulphate to sulphide and CO_2 to methane (Christensen *et al.*, 2000, 2001). A series of redox gradients becomes established in the contaminant plume, with an increase in the redox potential value with distance from the landfill. Figure 4 illustrates the development of such redox environments in a contaminant plume associated with landfill leachate.

Microbial activities play a key role in these redox processes because they derive energy from oxidoreduction reactions to maintain life-sustaining processes (Christensen

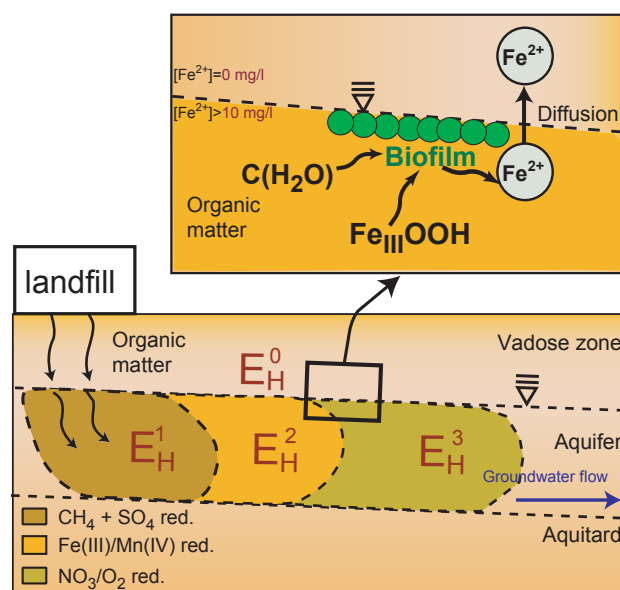


Fig. 4. Illustration of the development of redox zones in a plume associated with landfill leachate with $E_{H1} < E_{H2} < E_{H3} < E_{H0}$. Microbial biodegradation with the oxidation of organic matter by bacteria followed by the reduction of Fe(III) hydroxides is also schematised. The microbial reduction of the Fe(III) hydroxides leads to release of Fe^{2+} ions, which reach a maximum concentration in the first two cm depth below the water table. As a result of chemical reactions or precipitation, the concentration of dissolved Fe^{2+} decreases upward. Therefore, dissolved Fe^{2+} ions diffuse through the upper part of the aquifer.

et al., 2000, 2001). In organic-rich contaminant plumes, biomass exists either as continuous biofilms covering the surface of the minerals or as microcolonies scattered over the surface of the grains (e.g. Wang and Corapcioglu, 2002 and references therein). The main limiting factors for the growing of bacteria are the nutrients (carbon source) and the availability of oxygen. As long as molecular oxygen is available, it acts as the preferential electron acceptor. It is followed by nitrate, manganese(IV) oxide, iron(III) hydroxides, sulphate, and finally CO₂. Consequently, the bacterial activity depends mainly on the depth at which they live. Studies on the bacterial ecology at depths deeper than the vadose zone show that the microbial population decreases considerably as depth increases. Against various types of organic carbon contaminants, bacterial activities are observed to be most effective in biodegradation processes in the rhizosphere, which provides a favourable habitat for bacterial growth with easy accessibility to rich nutrients and moisture (Atlas, 1981).

Recent researches on micro-organisms of marine sediments, both in the laboratory (Bond *et al.*, 2002; Tender *et al.*, 2002) and in the field (Delong, 2002), provide evidence that electricity can be produced from marine sediments thanks to bacterial activity. These experiments lead to the belief that colonies of micro-organisms can transfer electrons between regions of different redox potentials. The electrical current would be generated in the vicinity of the water table, where biofilms are abundant, through a mechanism of charge transfer provided by migration of electrons in biofilm or possibly by diffusion of ions in the water phase. Timm and Möller (2001) have shown that the difference in redox potential contributes as a driving force for self-potential anomalies.

Mapping the redox potential from SP measurements

Fournier (1989) proposed an equation relating the self-potential to the variation in hydraulic head, which is its thermodynamic source. A first-order approximation of Fournier's equation has been expressed by Revil *et al.* (2003):

$$\varphi - \varphi_0 = C' (h - h_0), \quad (1)$$

with φ (usually expressed in mV) representing the self-potential at the measurement station where the piezometric head is h . The parameters φ_0 and h_0 are the electric potential and the piezometric head variation at the SP base station (where $\varphi_0 = 0$ mV by definition) and, C' is the electrokinetic coupling coefficient (in mV per metre of piezometric head variation). To explore a possible correlation between SP signals and redox potential, the redox component must be

isolated by removing the electrokinetic component from the SP data. The southern portion of the test site, which is the less contaminated by landfill, was chosen to determine the coupling coefficient C' (entering Eqn. (1)). Figure 5b shows a linear trend ($R^2=0.90$) between piezometric head and self-potential. The equation was $\varphi = -10.60 (h - h_0) + 56.11$, with the coupling coefficient $C' = -10.60 \pm 0.20$ mV m⁻¹ and $\varphi_0 = 56.11 \pm 2.10$ mV. The fact that $\varphi_0 \neq 0$ is due to a redox effect as explained below. As the standard deviation of the SP measured in the field is around ± 20 mV and the C' coefficient is estimated as ± 0.2 mV m⁻¹ with a high coefficient of determination ($R^2=0.90$), it has been concluded that the SP map is sensitive to less than 2m variation in the hydraulic head. The seasonal variation of the water table can affect the SP measurements but the changes in groundwater levels were weak during the seven months of the present study. Therefore, the SP-measurements could not have been affected by these variations and the SP is affected by changes in velocity or flux only because of the influence of the hydraulic pressure variation.

Equation (1) is then used to compute the electrokinetic SP contribution associated with the groundwater flow over the area studied. The electrokinetic contribution is shown in Fig. 5a; its removal from the self-potential map (Fig. 4) results in a residual map φ_H (Fig. 5c).

To test whether this residual SP signal, φ_H , represents the signature of a natural geobattery associated with the contaminant plume, the residual SP signals were correlated against the redox potential measured in the monitoring wells (Fig. 5d) ($R^2=0.85$). Well data were used only where direct SP measurements were available. Well #15 was rejected because of its location in the clay lens, where the aquifer is thin (1m), and where geochemical analyses show unusual variations during the year (Fig. 6).

The relationship between the residual self-potential data φ_H and measured redox potential E_H shows a linear trend (Fig. 5d):

$$\varphi_H - \varphi_0 = C_H (E_H - E_{H0}), \quad (2)$$

where $\varphi_0 = 0$, φ_0 is the SP measured at the base station including the redox component, $C_H = 0.51 \pm 0.09$ the redox coupling coefficient (dimensionless), E_H the redox potential (in mV) measured at the SP measurement station, and $E_{H0} = 56.43 \pm 28.18$ mV the redox potential estimated at the SP base station. This linear relationship is then used to convert the residual SP map into a redox potential map. Surprisingly, the value $C_H = 0.51$ is in agreement with the theory of Sato and Mooney (1960) related to self-potential in ore deposits. Indeed, in their model all the current lines begin and end at the surface of the ore. Therefore, the

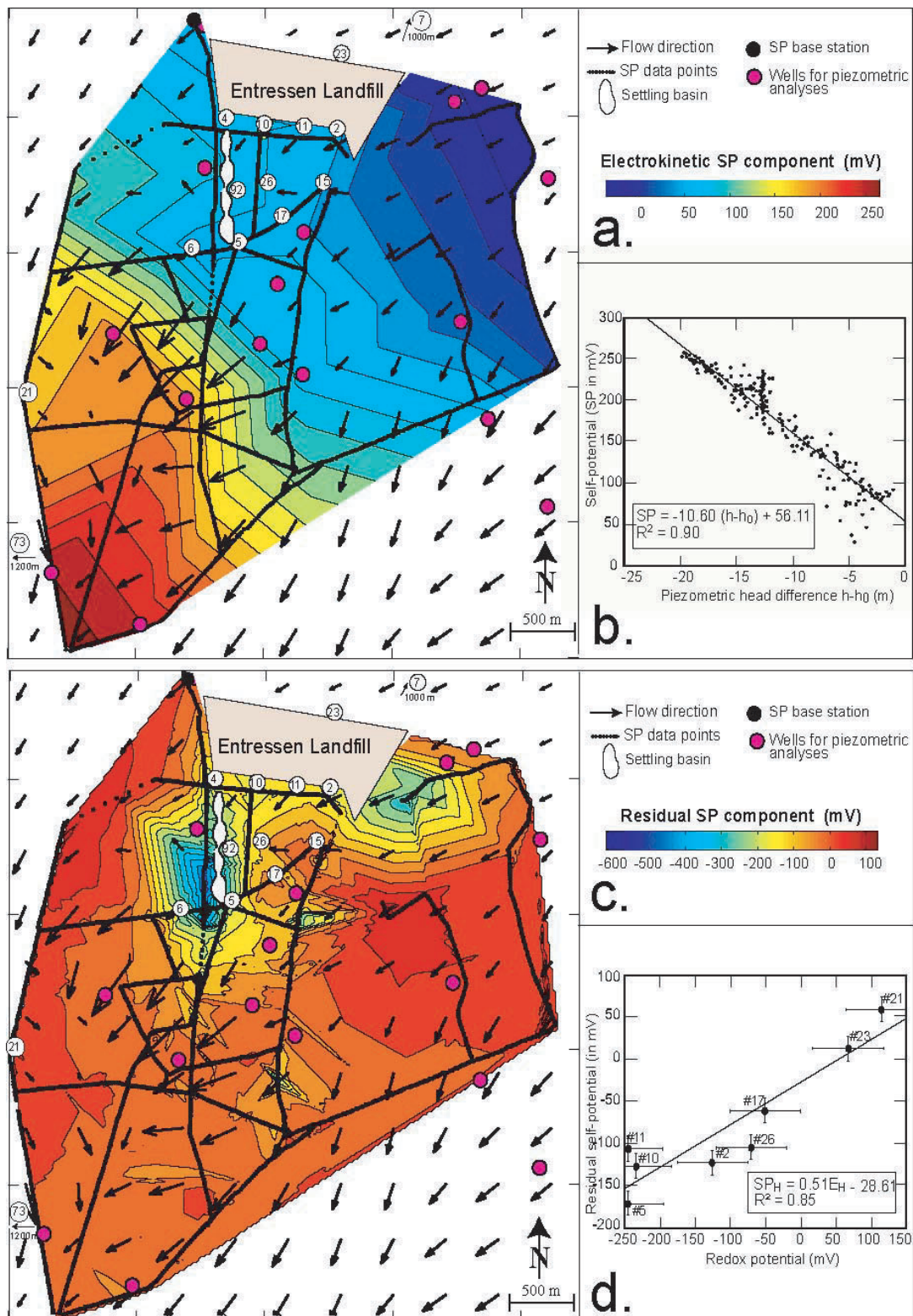


Fig. 5. (a) Map of the electrokinetic component of the self-potential (in mV). This map is obtained by linear interpolation of the self-potential calculated from the correlation shown in (5b). (b) Correlation between the piezometric head difference and the self-potential measured in the South portion of the SP test site (Fig. 3). (c) Map of the residual self-potential component (in mV) calculated by removing the electrokinetic component from the self-potential measured on the field. (d) Correlation between the redox potential measured on boreholes (numbered circles) with an error of ± 50 mV, and the residual self-potential component (5c) estimated with an error of ± 20 mV.

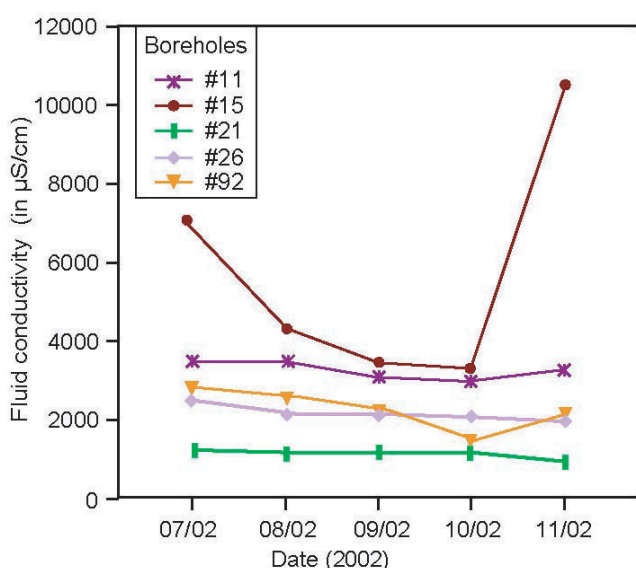


Fig. 6. Variation in electrical conductivity of groundwater measured in boreholes from July to November 2002. The values reported in Table 1 correspond to the mean over these five months. Measurements of the electrical conductivity performed in the other boreholes have a standard deviation of less than 5%.

maximum anomaly expected in a self-potential survey at the ground surface of the Earth would be one-half the maximum potential relative to a point at infinity, i.e. one-half of the redox potential. The opposite argument, due to Corry (1985) and Nyquist and Corry (2002), is that SP-anomalies represent a direct measurement of the redox potential. Clearly, additional field cases are needed before definite conclusions can be reached.

From the redox potential map shown in Fig. 7, the extension of the contaminant plume can be contoured with a somewhat arbitrary boundary, e.g. $E_H = 0$ mV, to delineate the side boundaries of the redox front. The negative redox potential values located in the eastern part of the landfill seem to be associated with a clay zone, which has been identified by borehole data and core analyses and by electrical resistivity tomographies (Fig. 11). The very important negative redox potential value $E_H \approx -1$ V located in the western part of the settling basin, is probably too high because the redox potential is limited in the negative range by the reduction of H_2O in $H_2(g)$ and in the positive range by the oxidation of H_2O in $O_2(g)$. At pH 7 to 8, this range is

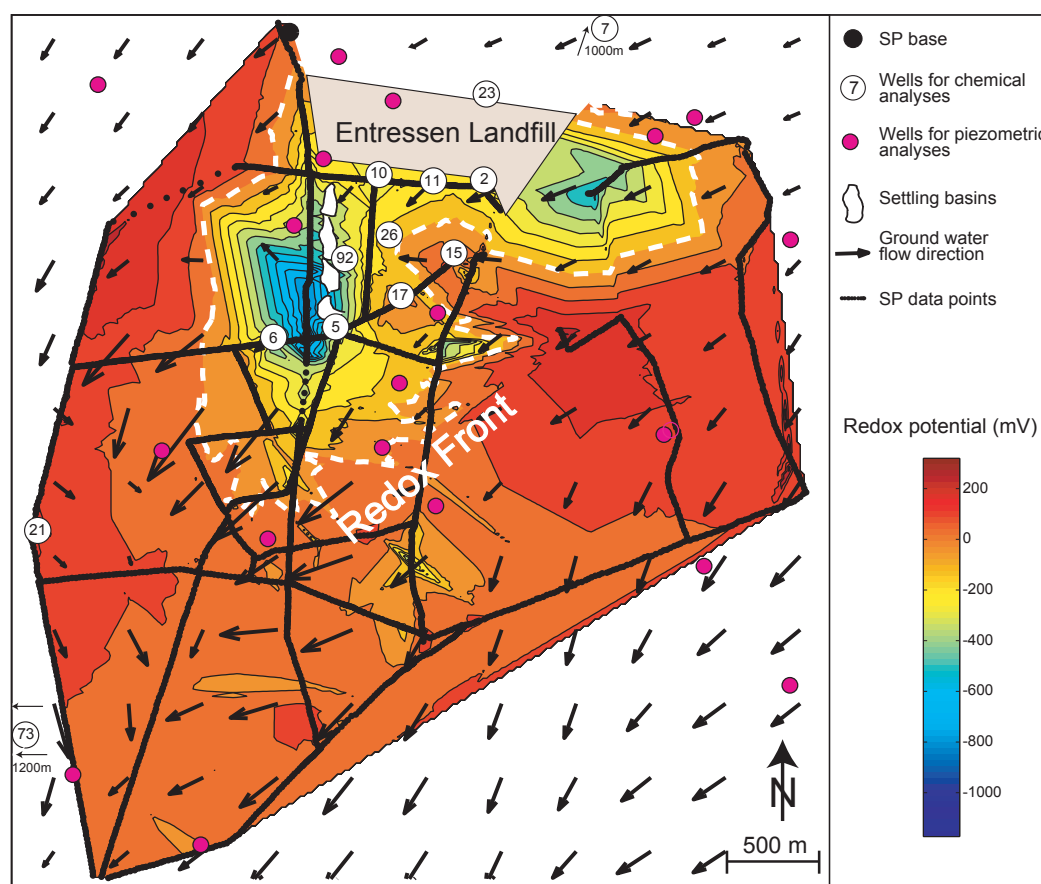


Fig. 7. Redox potential map (in mV) calculated with the linear correlation obtained between the redox potential measured in boreholes and the residual self-potential component (Fig. 5d).

from about -400 mV to $+800$ mV. This overestimation is probably associated with the presence of a buried pipe along the western side of the settling basins in a north-south direction. This disturbance can be due to the leak of the alternative electrical current injected along the casing of the pipe to limit its corrosion. Figure 9 shows that the influence of the pipe is very local within a radius of around 50 m and a negative amplitude in the range of 150–350 mV, which leads to an overestimation of the redox potential around 300–700 mV.

To conclude this discussion, Fig. 8 is a flowchart which illustrates the different steps in the mapping of redox potential from self-potential.

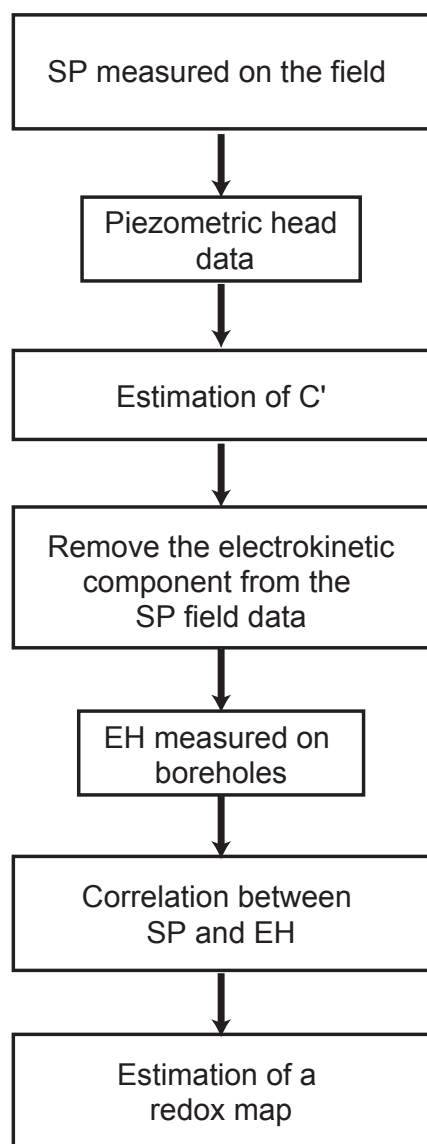


Fig. 8. Flow chart of the different steps to estimate the redox potential from self-potential measurements.

ELECTRICAL RESISTIVITY TOMOGRAPHY

The electrical resistivity of a soil or rock is dependent on partial water saturation, salinity, and clay content (e.g. Revil *et al.*, 1998). In contaminant plumes, the concentrations of organic contaminants and ions increase the electrical conductivity of the groundwater. Therefore, the overall bulk resistivity of the sediment is expected to be reduced.

Interpretation of the ERT results

The electrical resistivity profiles were inverted using RES2DINV (Loke and Barker, 1996); the results of the 'robust inversion' method were compared with those of the conventional least-squares method, which minimises the square of the changes in the model resistivity values. This produces a model with a smooth variation in the resistivity values. However, if the subsurface layers have sharp boundaries, the conventional least-square method tends to sharpen these boundaries. Borehole data indicate that the boundary between the marl substratum and the aquifer is sharp, so the robust inversion method was used instead.

Two representative electrical resistivity profiles are shown in Fig. 2. The geological structure is very simple, with three domains with different resistivity ranges. There are: (1) a very shallow resistive zone ($> 200 \Omega \text{ m}$) corresponding to the vadose zone, (2) a conductive layer corresponding to the unconfined aquifer ($\sim 80\text{--}200 \Omega \text{ m}$), and (3) a very conductive substratum with very low resistivity values ($\sim 5\text{--}80 \Omega \text{ m}$) composed of marls of Pliocene age. Geological information from available boreholes support this interpretation. The thickness of the aquifer is lowered in the eastern part of the site as a clay-rich lens reaches the ground-surface (profile AB on Fig. 2). This clay lens has also been detected by drilling and coring (well #15).

Electrical conductivity of the groundwater

The thirteen 2D-electrical resistivity images (Fig. 10) have been interpolated to obtain a 3D-image of the electrical conductivity (inverse of the resistivity) distribution in the subsurface. An ordinary point Kriging interpolation is used with a grid space of 10 m and Fig. 11 presents the height slices resulting from the 3D-interpolation. The 3D-image reflects changes in electrical conductivity due to groundwater salinity changes because of the contamination. The relationship between fluid conductivity, measured in monitoring wells, and electrical conductivity from ERT in the saturated zone, can be made for co-located data, assuming some equivalence in scale. The value of the electrical conductivity at the well location is taken as an average of 5 ERT points situated in a circle of 3 m around the well. In this paper, this relationship has been applied to

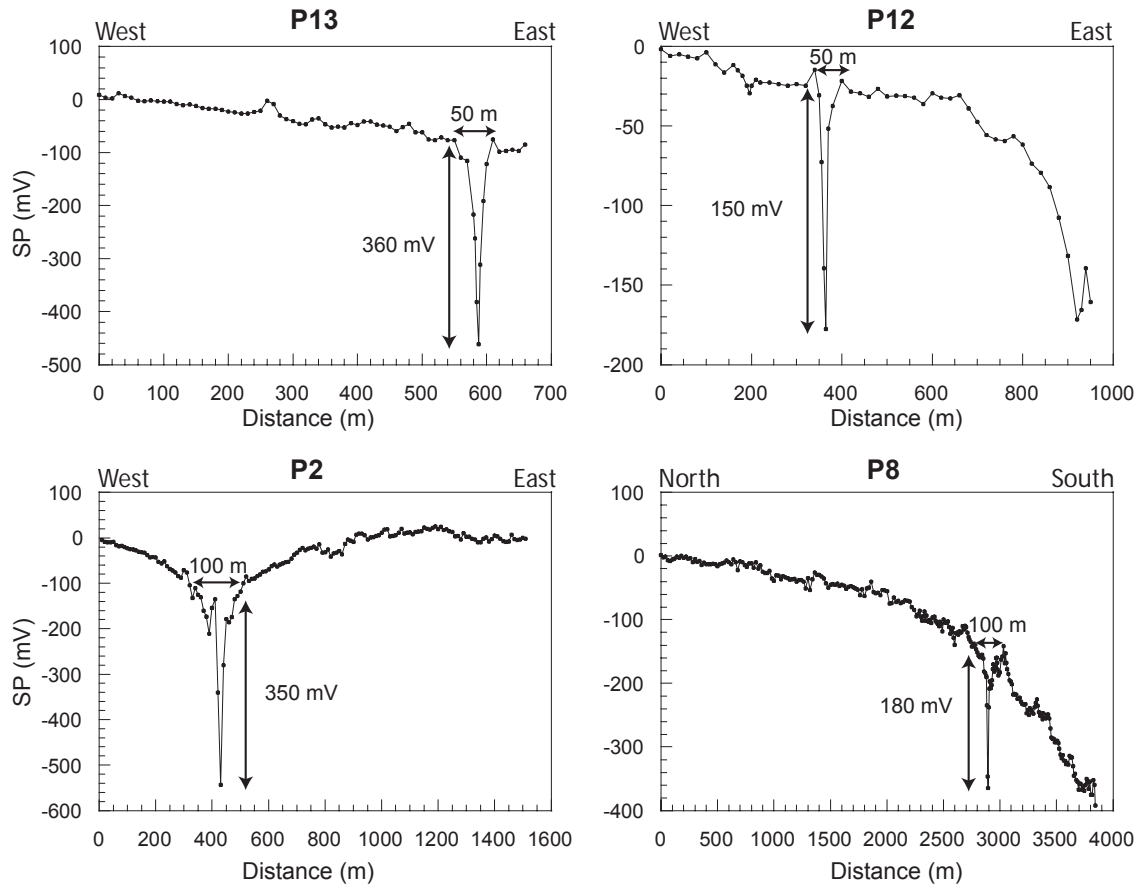


Fig. 9. Influence of the buried pipe over the self-potential measurements on P2, P8, P12 and P13 (located on Fig. 3). The buried pipe lies along the west side of the settling basin in a north-south direction. The pipe disturbs the self-potential measurements locally around 50-100 m with a negative amplitude of 150-350 mV.

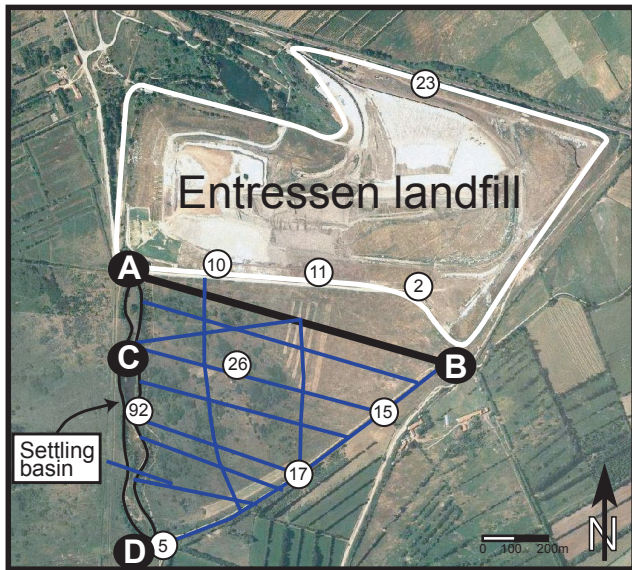


Fig. 10. Location of the thirteen electrical resistivity tomographies (ERT) performed with the Lund Imaging System (ABEM). The Wenner configuration with an electrode spacing of 3 m was used.

the overall zone scanning by the ERT method to transform the electrical conductivity image thus determined to a map of the electrical conductivity of the groundwater (see also Kemna *et al.*, 2002, for an application of ERT to characterise subsurface solute transport).

In isotropic and water-saturated porous media, the bulk electrical conductivity of the rock σ (in S m^{-1}) is related to the conductivity of the groundwater, by Waxman and Smits (1968):

$$\sigma = \frac{\sigma_f}{F} + \sigma_s, \quad (3)$$

where σ_f is the electrical conductivity of the fluid (in S m^{-1}), σ_s is the surface conductivity occurring in the electrical double layer at the grain-water interface (in S m^{-1}), and F is the formation factor defined by $F = \phi^{-m}$ (Archie, 1942), with ϕ the porosity and m the cementation exponent factor. The cementation factor is usually in the range 1.5–2.5 with an average value ~ 2 . More realistic models of electrical conductivity have been developed

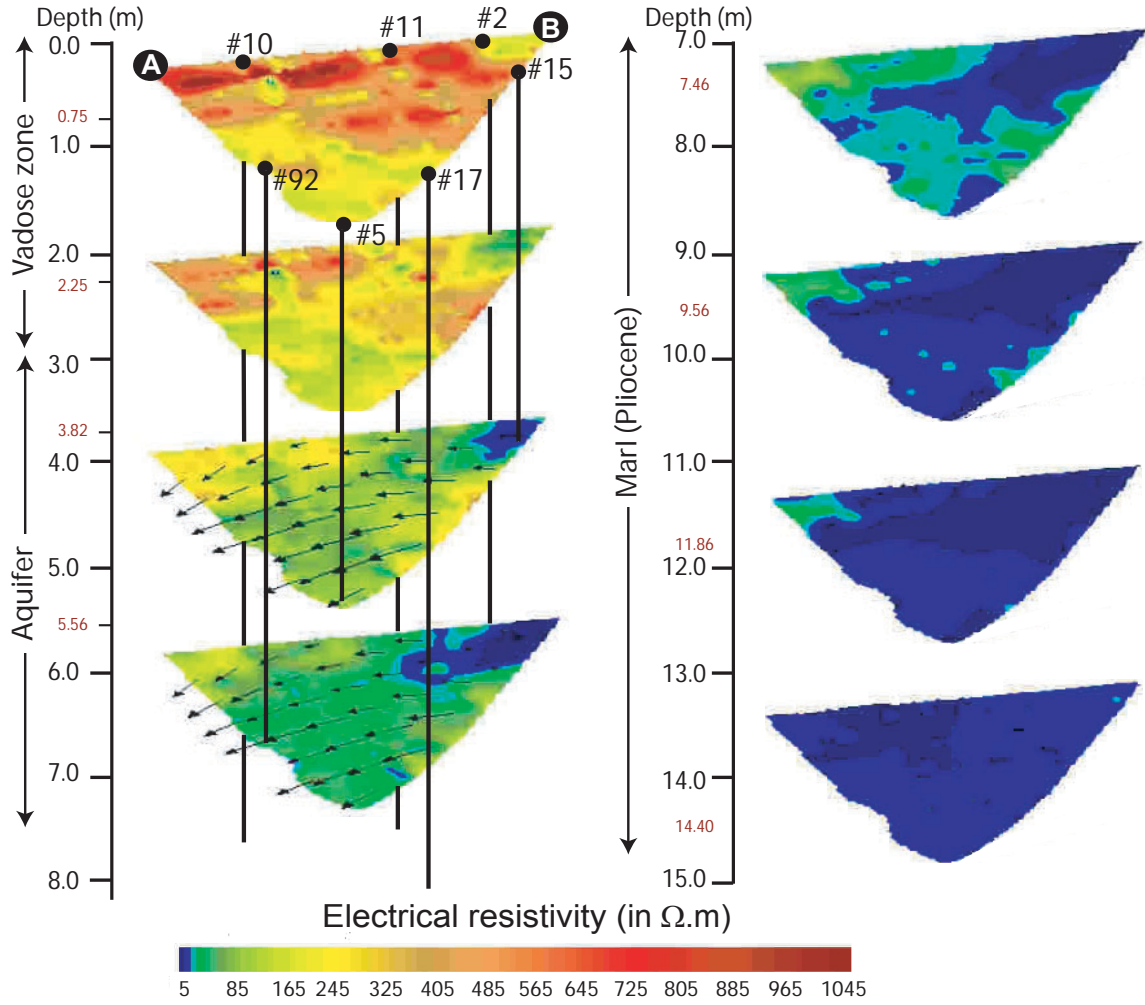


Fig. 11. 3D electrical resistivity tomography (ERT) obtained using the Kriging gridding method with a linear variogram model of the electrical resistivity profiles. The grid spacing for the Kriging is 10 m. Boreholes for chemical and geological measurements are located on the 3D-map.

recently (e.g. Revil *et al.*, 1998) but their use does not change the concluding statements made here.

In clay-bearing rocks, surface conductivity usually predominates over the conductivity of the groundwater because clay particles have a high specific surface area and, thus, a high surface conductivity. In clay-free materials, surface conduction can be neglected and Eqn. (3) reduces to:

$$\sigma = \sigma_f / F, \quad (4)$$

Each electrical conductivity measurement of the groundwater in monitoring wells is associated with an electrical conductivity of the ground (from ERT). This electrical conductivity is chosen at the location of the well, at the depth of the aquifer (slices $z = -3.82$ m, $z = -5.56$ m of Fig. 11). To homogenise the value of this electrical conductivity, the mean of values 3 m around the well was

taken. To obtain the relationship between these two co-located data, the electrical conductivity of the ground was plotted versus the electrical conductivity of the groundwater measured in boreholes (Fig. 13). The electrical conductivity values of the groundwater are mean values of the measurements over the year 2002 (Table 1, Fig. 6). The electrical conductivity measured with ERT is taken at depths $z = -3.82$ m and $z = -5.56$ m where the alluvium is water-saturated according to piezometric levels observed in wells (Fig. 11). Well #15 was not taken into account because it is above a clay lens, where the thickness of the aquifer is very small (~ 1 m). Indeed, the electrical conductivity measurements in this well, during the year 2002, are very unstable with an absolute variation of 0.307 S m^{-1} (Fig. 6).

If the aquifer is free of clays and the formation factor is assumed constant, then the rock conductivity versus the conductivity of the groundwater should be linear, according

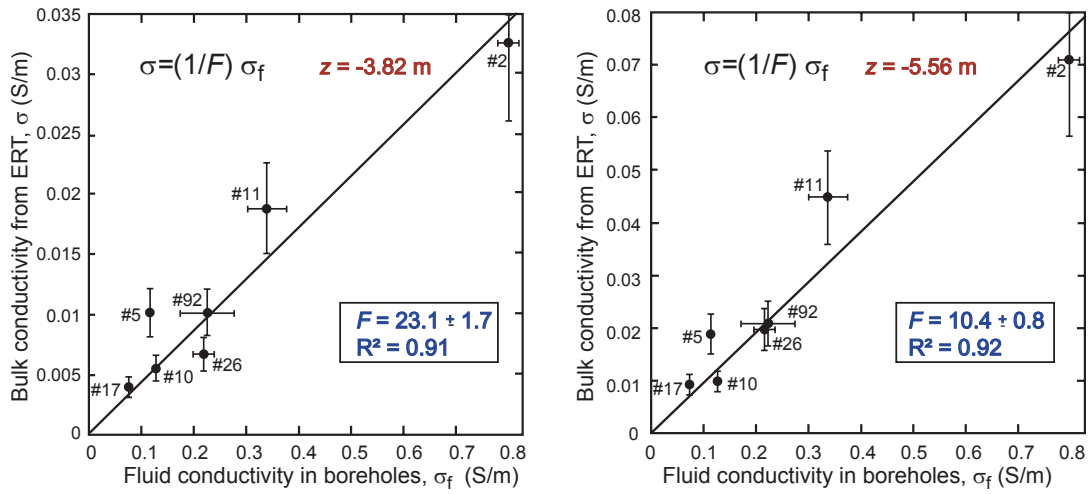


Fig. 12.. Correlation between the fluid conductivity (in S m^{-1}) of the groundwater measured in boreholes and the electrical conductivity (in S m^{-1}) obtained from the 3D ERT at the depths $z = -3.82 \text{ m}$ and $z = -5.56 \text{ m}$.

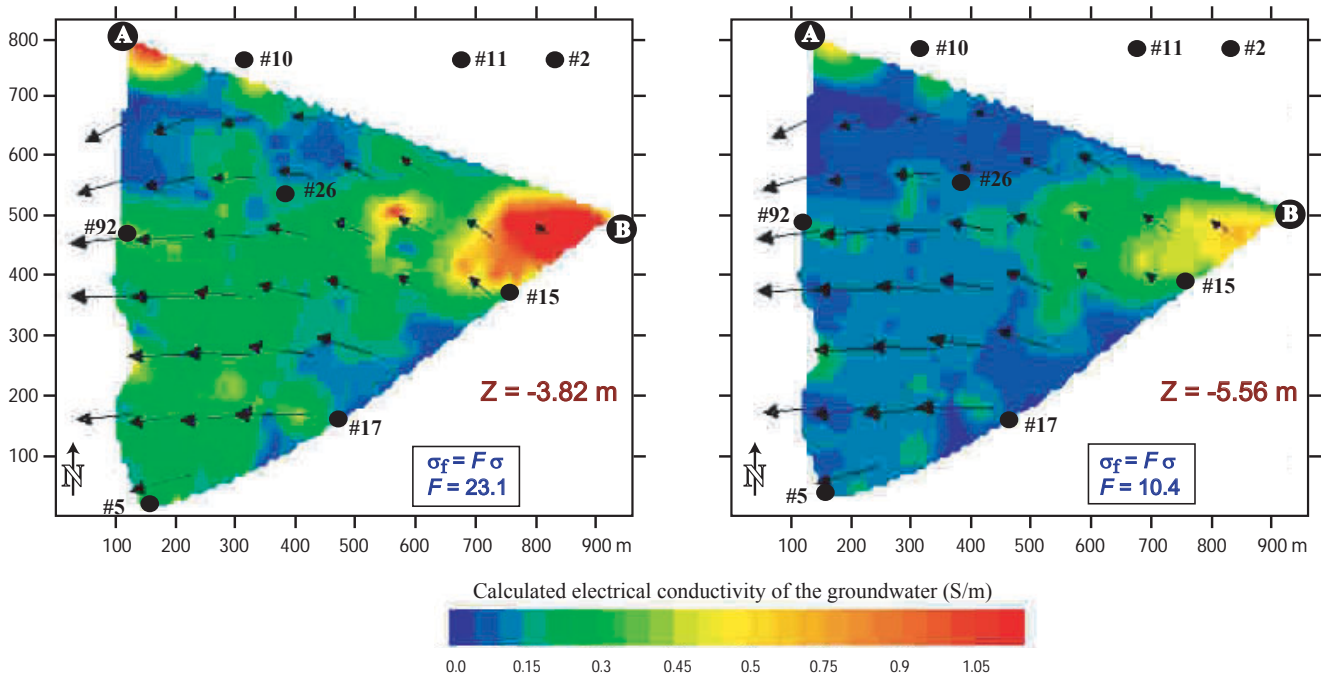


Fig. 13. Maps of the electrical conductivity (in S m^{-1}) of the groundwater calculated from the correlation obtained in Fig. 10. (a) Map at the depth $z = -3.82 \text{ m}$ calculated with a formation factor $F = 10.4$. (b) Map at the depth $z = -5.56 \text{ m}$ calculated with a formation factor $F = 23.1$. The arrows correspond to the piezometric gradient determined from a triangular interpolation of around forty piezometric head measurements in all the alluvial plain.

to Eqn. (4), with a slope of $1/F$. Figures 12a and 12b show such a linear correlation at the depths $z = -3.82 \text{ m}$ and $z = -5.56 \text{ m}$, respectively. The line was forced through the origin as suggested by Eqn. (4) for a clay-free rock. There was a good correlation ($R^2=0.91$) between the bulk electrical conductivity determined by ERT and the electrical

conductivity of the groundwater. The formation factor lies between 23.1 ± 1.7 for the upper part and 10.4 ± 0.8 for the lower part of the aquifer suggesting an increase in porosity with depth in the aquifer. These two linear relationships were used to convert the electrical conductivity slices into maps of the electrical conductivity of the groundwater. Figures

13a and b show the resulting maps obtained at depths $z = -3.82$ m and $z = -5.56$ m, respectively. These maps indicate the presence of a highly conductive plume, emanating from the eastern part of the landfill, in which waste is presently being deposited. Initially, this plume is relatively narrow (~200 m) stretching from east to west; then, it spreads more widely downstream, which is characteristic of advective transport of contaminants with mechanical dispersion. Note that the mineralisation of the groundwater (proportional to its electrical conductivity) decreases along the streamlines.

Two additional points merit comment. The first is related to the very high conductivity around point B (Fig. 13a). A clay-free aquifer has been assumed but this site is possibly affected by the clay lens mentioned earlier as extending to the ground surface (Profile AB in Fig. 2). This high conductivity can, therefore, be the result of the surface conductivity of the clay minerals and not of high mineralisation of the groundwater. The second point concerns local heterogeneities in the groundwater flow direction. ERTs show that paleochannels in the western part are responsible for higher hydraulic transmissivities along their direction. The arrows shown in Fig. 13 are piezometric head gradients interpolated from piezometric data and provide only a crude estimation of groundwater flow direction. Nevertheless, they indicate a change in the direction of the groundwater flow due to paleochannels and a clay lens in the more eastern portion of the landfill. The fact that the contaminant plume seems more focused in the S–W direction close to the settling basins could be because of local preferential flow paths associated with these paleochannels. ERT with a higher density of points and a closer electrode spacing could confirm this point.

Conclusion

This study shows an application of the self-potential method and electric resistivity tomography to a contaminated site. These geophysical methods provide useful spatial information on the quality of the groundwater. Reasonable correlations are obtained between geoelectrical and geochemical parameters. The residual self-potential map calculated by removing the electrokinetic component to the measured self-potential data shows a rather good linear correlation ($R^2=0.85$) with the measurements of the redox potential in boreholes. This indicates that the gradient of the redox potential is the driving force for the self-potential signals in a natural geobattery process in which biofilms could play an important role. A redox potential map can be determined and used to delineate the redox front of the contaminant plume. Electrical conductivity values, obtained

from the 3D-electrical resistivity tomography, are also well correlated ($R^2=0.91$) with the electrical conductivity of the fluid measured in boreholes. This indicates that the formation factor is nearly homogeneous in the aquifer at the scale of the electrical resistivity tomography (3 m in electrode spacing). With this relationship, a map of the fluid conductivity downstream, showing the position of the contaminant plume, was obtained. It appears that the self-potential method can be used as a cheap monitoring method to provide pertinent information about the evolution of a contaminant plume and possible landfill leakage. To understand the underlying physics of self-potential anomalies in the context of contaminant plumes, it would be necessary to undertake sand-box experiments in controlled conditions using the self-potential method to monitor variations in redox conditions.

Acknowledgements

The city of Marseille is thanked for access to the site and for the chemical analyses. Financial support by ADEME through a PhD grant to V. Naudet, CNRS, and by the Ministère de la Recherche et de l'Éducation Nationale (ACI-Jeune #0693 to A. Revil, and by ACI *Eau et Environnement* to D. Gibert and A. Revil) are acknowledged. B. Hamelin is thanked for his support, D. Hermitte and M. Pessel for their help in the field, G. Bourrié and F. Trolard for fruitful discussions and Jan Seibert for his encouragement through the YSOPP (Young Scientist Outstanding Poster Paper) in Hydrological Sciences competition at the EGS-AGU-EUG Assembly, in Nice, in April 2003.

References

- Archie, G.E., 1942. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Amer. Inst. Min. Metallurg. Petr. Eng.*, **146**, 54–62.
- Aristodemou, E. and Thomas-Betts, A., 2000. DC resistivity and induced polarisation investigations at a waste disposal site and its environments. *J. Appl. Geophys.*, **44**, 275–302.
- Atlas, R.M., 1981. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. *Microbiol. Rev.*, **45**, 180–209.
- Binley, A.M., Cassiani, G., Middleton, R. and Winship, P., 2002. Vadoze zone flow model parameterisation using cross-borehole radar and resistivity imaging. *J. Hydrol.*, **267**, 147–159.
- Birch, F.S., 1998. Imaging the water table by filtering self-potential profiles. *Ground Water*, **36**, 779–782.
- Bond, D.R., Holmes, D.E., Tender, L.M. and Lovley, D.R., 2002. Electrode-reducing micro-organisms that harvest energy from marine sediments. *Science*, **295**, 483–485.
- Buselli, G. and Lu, K., 2001. Groundwater contamination monitoring with multichannel electrical and electromagnetic methods. *J. Appl. Geophys.*, **48**, 11–23.

- Christensen, T.H., Bjerg, P.L., Banwart, S.A., Jakobsen, R., Heron, G. and Albrechtsen, H.-J., 2000. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *J. Contam. Hydrol.*, **45**, 165–241.
- Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Bjerg, P.L., Jensen, D.L., Christensen, J.B., Baun, A., Albrechtsen, H.-J. and Heron G., 2001. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Appl. Geochem.*, **16**, 659–718.
- Corry, E., 1985. Spontaneous polarization associated with porphyry sulfide mineralization. *Geophysics*, **50**, 1020–1034.
- Corwin, R.F., 1990. The self-potential method for environmental and engineering applications. *Geotech. Environ. Geophys.*, **1**, Review and Tutorial, S.H.Ward (Ed.), Society of Exploration Geophysics, Tulsa, OK, USA. 127–145.
- Delong, E., 2002. L'électricité bactérienne, plus qu'une curiosité. *La Recherche*, **358**, 17.
- Doussan, C., Jouniaux, L. and Thony, J.-L., 2002. Variations of self-potential and unsaturated water flow with time in sandy loam and clay loam soils. *J. Hydrol.*, **267**, 173–185.
- Fournier, C., 1989. Spontaneous Potentials and resistivity surveys applied to hydrogeology in a volcanic area : case history of the Chaîne des Puys (Puy-de-Dôme, France). *Geophys. Prospect.*, **37**, 647–668.
- Hämann, M., Maurer, H.R., Green, A.G. and Horstmeyer, H., 1997. Self-potential image reconstruction: capabilities and limitations. *J. Environ. Eng. Geophys.*, **2**, 21–35.
- Kemna, A., Vanderborgh, J., Kullessa, B. and Vereecken, H., 2002. Imaging and characterisation of subsurface solute transport using electrical resistivity tomography (ERT) and equivalent transport models. *J. Hydrol.*, **267**, 125–146.
- Loke, M.H. and Barker, R.D., 1996. Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by a quasi-Newton method. *Geophys. Prospect.*, **44**, 131–152.
- Minsley, B.L., Sogade, J., Briggs, V., Lambert, M., Reppert, P., Coles, D., Rossabi, J., Riha, B., Shi, W. and Morgan, F.D., 2003. *Three dimensional inversion of a self-potential dataset for contaminant detection and mapping at the Savannah River site, South Carolina*. AGU Fall Meeting December 2003 in San Francisco, Poster H31B-0462.
- Naudet, V., Revil, A., Bottero, J.-Y. and Bégassat, P., 2003. Relationship between self-potential (SP) signals and redox conditions in contaminated groundwater. *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 2091, doi:10.1029/2003 GL018096.
- Nimmer, R.E. and Osinsky, J.L., 2002. Direct current and self-potential monitoring of an evolving plume in partially saturated fractured rock. *J. Hydrol.*, **267**, 258–272.
- Nyquist, J.E. and Corry, C.E., 2002. Self-potential: the ugly duckling of environmental geophysics. *The Leading Edge*, **21**, 446–451.
- Petiau, G., 2000. Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications. *Pure Appl. Geophys.*, **157**, 357–382.
- Revil, A., Cathles, III L.M., Losh, S. and Nunn, J.A., 1998. Electrical conductivity in shaly sands with geophysical applications. *J. Geophys. Res.*, **103**, 23,925–23,936.
- Revil, A., Schwaeger, H., Cathles, L.M. and Manhardt, P.D., 1999. Streaming potential in porous media. 2. Theory and application to geothermal systems. *J. Geophys. Res.*, **104**, 20,023–20,048.
- Revil, A., Hermitte, D., Voltz, M., Moussa, R., Lacas, J.-G., Bourrié, G. and Trolard, F., 2002. Self-potential signals associated with variations of the hydraulic head during an infiltration experiment. *Geophys. Res. Lett.*, **29**, doi:10.1029/2001GL014294.
- Revil, A., Naudet, V., Nouzaret, J. and Pessel, M., 2003. Principles of electrography applied to self-potential electrokinetic sources and hydrogeological applications. *Water Resour. Res.*, **39**, 1114, doi:10.109/2001WR000916.
- Sato, M. and Mooney, H.M., 1960. The electrochemical mechanism of sulfide self-potentials. *Geophysics*, **25**, 226–249.
- Schulte-Ebbert, U. and Hofmann, T., 2000. Measurement of Redox Potentials at the Test Site Insel Hengsen. In: *Redox. Fundamentals, Processes, and Applications* J. Schüring, H.D. Schulz, W.R. Fischer, J. Böttcher and W.H.M. Duijnsveld, (Eds.), Springer, Berlin, Germany. 251pp.
- Tender, L.M., Reimers, C.E., Stecher, H.A., Holmes, D.E., Bond, D.R., Lowy, D.A., Pilobello, K., Fertig, S.J. and Lovley, D., August 2002. Harnessing microbially generated power on the seafloor. *Nature Biotechnology*, **20**, 821–825.
- Timm, F. and Möller, P., 2001. The relation between electric and redox potential: an evidence from laboratory to field experiments. *J. Geochem. Explor.*, **72**, 115–127.
- Titov, K., Ilyin, Y., Konosavski, P. and Levitski, A., 2002. Electrokinetic spontaneous polarization in porous media: petrophysics and numerical modelling. *J. Hydrol.*, **267**, 207–216.
- Vayenas, A.C., 2002. Visualization experiments of biodegradation in porous media and circulation of the biodegradation rate. *Adv. Water Resour.*, **25**, 203–219.
- Vichabian, Y., Reppert, P. and Morgan, F.D., 1999. Self potential mapping of contaminants. *Proc. Symp. Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems*, March 14–18, SAGEEP.
- Vilomet, J.-D., Angeletti, B., Moustier, S., Ambrosi, J.-P., Wiesner, M., Bottero, J.-Y. and Chatelet-Snidaro, L., 2001. Application of strontium isotopes for tracing landfill leachate plumes in groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4675–4679.
- Wang, S. and Corapcioglu, M.Y., 2002. Simulation of bioaugmentation involving exogenous bacteria injection. *Water Resour. Res.*, **38**, 1293, doi:10.1029/2001WR000344.
- Waxman, M.H. and Smits, L.J.M., 1968. Electrical conduction in oil-bearing shaly sands. *J. Soc. Petr. Eng.*, **8**, 107–122.
- Weigel, M., 1989. Self-potential surveys on waste dumps. Theory and Practice in Detection of Subsurface Flow Phenomena. *Lecture Notes in Earth Sciences*, **27**, G.-P. Merkler et al. (Eds.), Detection of Subsurface Flow Phenomena, Springer, Heidelberg, Germany. 109–120.
- Yaramanci, U., 2000. Geoelectric exploration and monitoring in rock salt for the safety assessment of underground waste disposal sites. *J. Appl. Geophys.*, **44**, 181–196.

5.2 Le site de Trecate : contamination aux hydrocarbures

Du 6 au 11 octobre 2003, nous avons étudié le site de Trecate situé à 50 km à l'Ouest de Milan (Italie). Ce site est contaminé par des hydrocarbures suite à la déstabilisation d'un puits d'exploitation du pétrole en 1994. En collaboration avec Giorgio Cassiani de l'Université de Milan, nous avons réalisé des mesures de potentiel spontané et de résistivité électrique dans la zone la plus contaminée du site (Figure 5.3).

5.2.1 Présentation du site

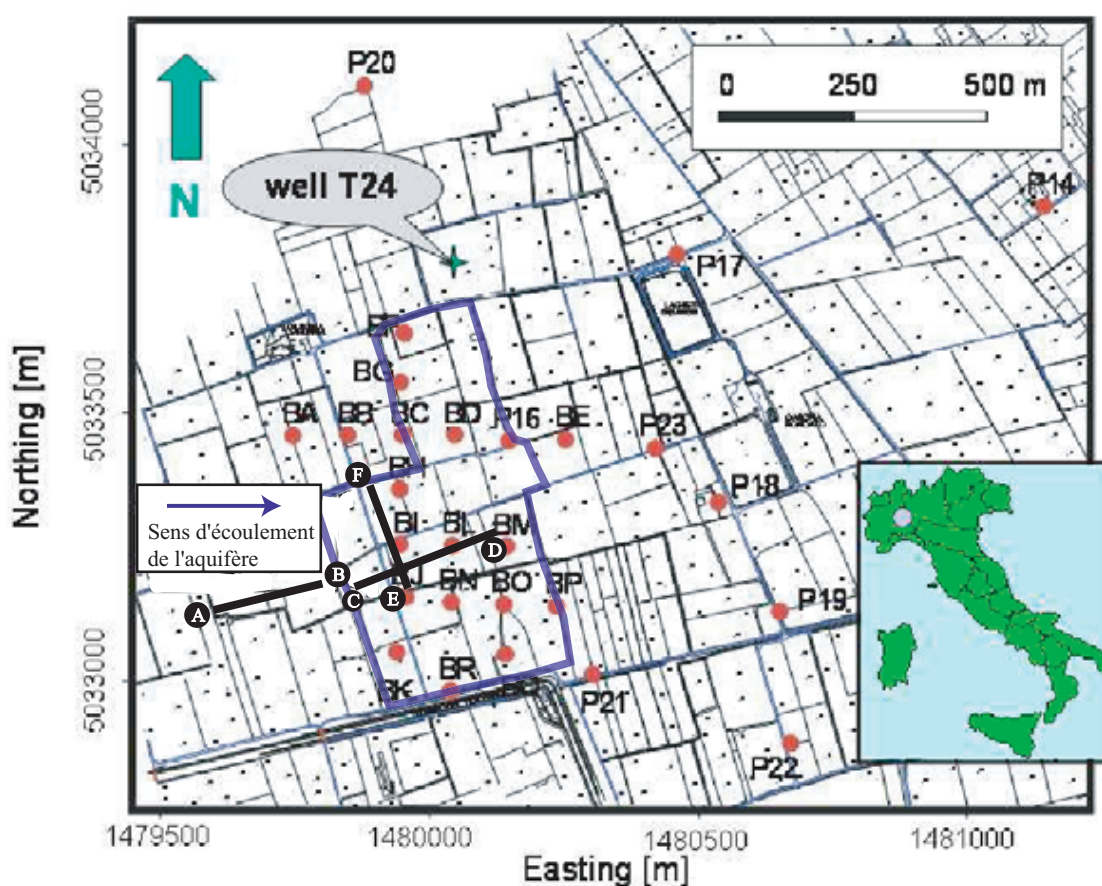


FIG. 5.3 – Localisation des piézomètres de contrôle (BA, BB, BC ...) sur le site de Trecate contaminé par le forage pétrolier T24 localisé au Nord de la carte (carte adaptée de Christensen et al. (2004)). La zone d'étude par la méthode PS est délimitée par la ligne épaisse bleue et les lignes AB, CD et EF correspondent aux profils de résistivité électrique.

5.2.1.1 Géologie du site

L'aquifère de la Plaine du Pô, de conductivité hydraulique $(6,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$ m/s et de transmissivité $(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ m²/s (Reisinger et al. (1996) et Burberry et al. (2004)), est un aquifère non confiné composé d'une importante épaisseur de sables et graviers sur environ 60 m. L'aquifère s'écoule selon une direction d'Ouest en Est avec un faible gradient de 4 ‰. Le niveau piézométrique fluctue entre 5 et 6 mètres selon les saisons, avec un niveau maximum pendant la période d'été où l'irrigation agricole des champs est importante. La zone vadose, d'une épaisseur d'environ 10 à 12 mètres, est très perméable. La majorité de ces terrains agricoles est recouverte d'une couche argileuse artificielle de moins d'un mètre d'épaisseur. Des fosses d'infiltration permettent le drainage de l'eau d'irrigation.

5.2.1.2 Le «blow out» de février 1994



FIG. 5.4 – Photographies prises sur le site de Trecate (Italie) en février 1994. a. Déstabilisation du forage pétrolier T24. b. 24h après le blow-out, en journée. c. Fin du blow-out. d. Début du programme de décontamination.

En février 1994, le forage pétrolier T24 de la compagnie italienne AGIP, localisé à environ 2 km au Nord de la commune de Trecate (région du Piémont, figure 5.3) se

destabilise suite à une surpression dans le puits d'exploitation («blow out»).

Le réservoir se situe à environ 6000 m où la pression est d'environ 1200 bars. D'où une suppression d'environ 600 bars par rapport à la pression hydrostatique. Les images de la figure 5.4 illustrent la puissance de cette explosion. Pendant plus de 36 heures, 15 000 m³ de pétrole brut s'échappent du puits et se répandent sur une surface d'environ 5 km² composée de champs de maïs et de riz au Sud et à l'Est du puits T24 (répartition selon les vents locaux).

La majorité de la contamination s'est accumulée au Sud du puits, dans les 50 premiers centimètres de la zone vadose (figure 5.4.d). Cependant, la présence de fosses d'infiltration utilisées pour le drainage de l'eau d'irrigation du riz a facilité le passage des hydrocarbures dans les sables et graviers plus profonds. Une partie du pétrole (la phase liquide non aqueuse-NAPL³) a atteint l'aquifère et s'est accumulée à son sommet.

Cette phase a été détectée dans les piézomètres BD, BH, BI, BJ, BL et BM avec une épaisseur n'excédant pas 1 mètre (figure 5.5, Burbery et al. (2004), Christensen et al. (2004)). Comme l'aquifère s'écoule vers l'Est, les piézomètres BA, BB et BK sont situés en amont de la zone contaminée (Christensen et al. (2004)).

5.2.1.3 Le programme de décontamination

Les détails concernant le programme de décontamination sont décrits dans Reisinger et al. (1996) et Brandt et al. (2002). La première année qui suivit l'accident, la composante la plus lourde du pétrole déposée dans les champs de culture agricole a été excavée sur environ 20 cm. Ainsi, 80% de la fraction biodégradable a pu être enlevée. Un processus de biodégradation a également été mis en place en favorisant la culture de maïs et de blé. Entre 1995 et 1998, des systèmes de bioventilation ont été installés pour maintenir le taux d'oxygène entre 5 et 20 % dans l'aquifère, favorisant ainsi la biodégradation (Burbery et al. (2004)). Depuis 1998, la bioventilation a été arrêtée pour laisser le site sous atténuation naturelle par le biais d'une agriculture intensive de maïs et de blé. Les sols superficiels sont fertilisés et travaillés de sorte que l'oxygène introduit facilite la biodégradation aérobie.

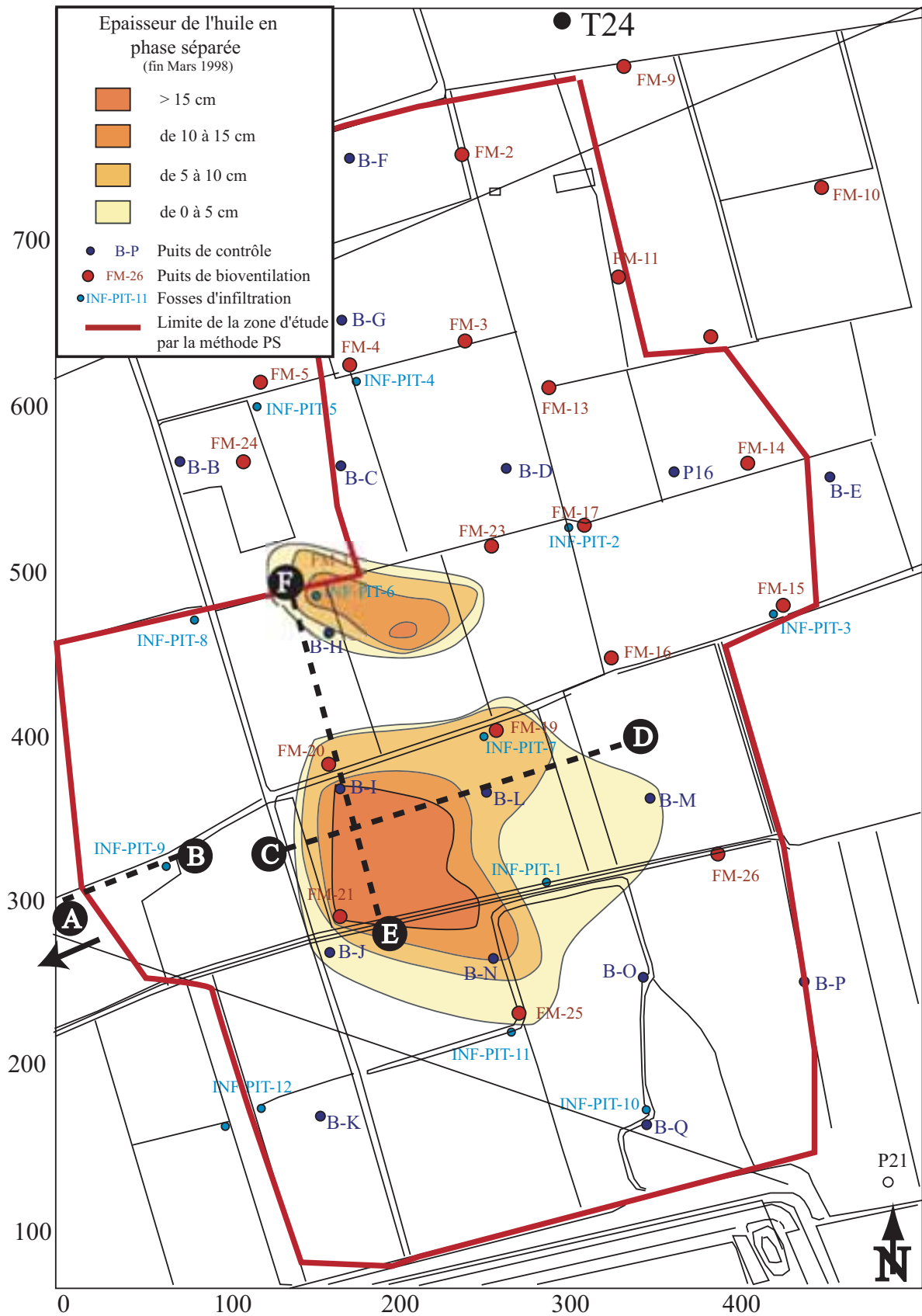


FIG. 5.5 – Carte de l'épaisseur d'hydrocarbures en phase séparée réalisée en Mars 1998 (source interne).

TAB. 5.1 – Analyses chimiques réalisées par la compagnie AGIP sur le site de Trecate en Octobre 2003 (localisation des piézomètres sur la carte 5.3). La présence d'une quantité importante d'hydrocarbures dans le piézomètre B-I a empêché le prélèvement d'eau. Les valeurs du potentiel rédox (E_H) sont données par rapport à l'électrode Ag/AgCl.

Puits	T (°C)	σ_f ($\mu S/cm$)	O ₂ (ppm)	pH	E_H (mV)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	NO ₃ ²⁻ (mg/l)	NO ₂ ²⁻ (mg/l)	Fe ²⁺ (mg/l)
BA	16.4	384	6.3	6.96	+250	39	1.4	-	-
BB	15.3	354	6.5	7.18	+295	50	4.0	0.007	0.04
BC	16.0	310	0.5	6.95	+20	8	1.1	0.016	>3.30
BD	15.6	340	0.4	6.78	+45	4	2.0	-	3.04
BE	15.5	411	0.5	6.58	-58	7	2.8	0.020	1.23
BG	15.6	396	1.1	7.20	+210	32	1.7	0.012	0.03
BH	15.9	366	0.3	6.64	-120	25	1.4	0.007	>3.30
BJ	-	-	-	7.20	-70	1	1.8	0.016	>3.30
BK	16.0	377	6.8	7.06	+226	41	5.4	0.009	0.01
BL	16.5	315	0.2	7.15	-60	1	0.6	0.015	>3.30
BM	15.8	390	0.3	6.70	-32	-	3.6	0.006	>3.30
BN	15.6	452	2.2	6.50	+50	3	5.6	0.011	>3.30
BO	15.6	484	0.5	7.80	+10	9	6.6	0.025	>3.30
BP	18.0	402	0.5	7.30	+5	5	3.1	0.007	2.56
BQ	15.5	337	0.7	6.80	+194	33	1.5	0.012	0.10
BR	16.0	303	7.9	7.54	+250	26	5.2	0.035	0.05
P16	16.1	421	0.4	6.65	-60	3	7.6	0.015	>3.30
P18	16.3	538	1.1	7.80	+100	25	2.3	0.008	0.32
P19	16.7	373	2.6	7.77	+108	32	3.2	0.015	0.09
P21	16.7	302	4.5	7.80	+45	39	2.8	0.038	0.42
P23	15.5	488	0.8	7.15	+143	7	2.8	0.010	0.22
P20 (ref)	15.1	235	7.22	7.02	+283	37	0.9	0.006	0.03

5.2.2 Géochimie du panache de contamination

Rapidement après le «blow out», un réseau de piézomètres de contrôle a été installé pour surveiller la qualité de l'aquifère. Les résultats ont montré que la phase dissoute du panache de contamination semble être contrôlée par l'atténuation naturelle incluant la biodégradation. Dans ce processus, les micro-organismes de l'aquifère utilisent les hydrocarbures comme source d'énergie pour leur croissance. Quand l'oxygène n'est plus en concentration suffisante pour leur croissance, les micro-organismes utilisent des accepteurs d'électrons secondaires tels que le nitrate, sulfate et fer.

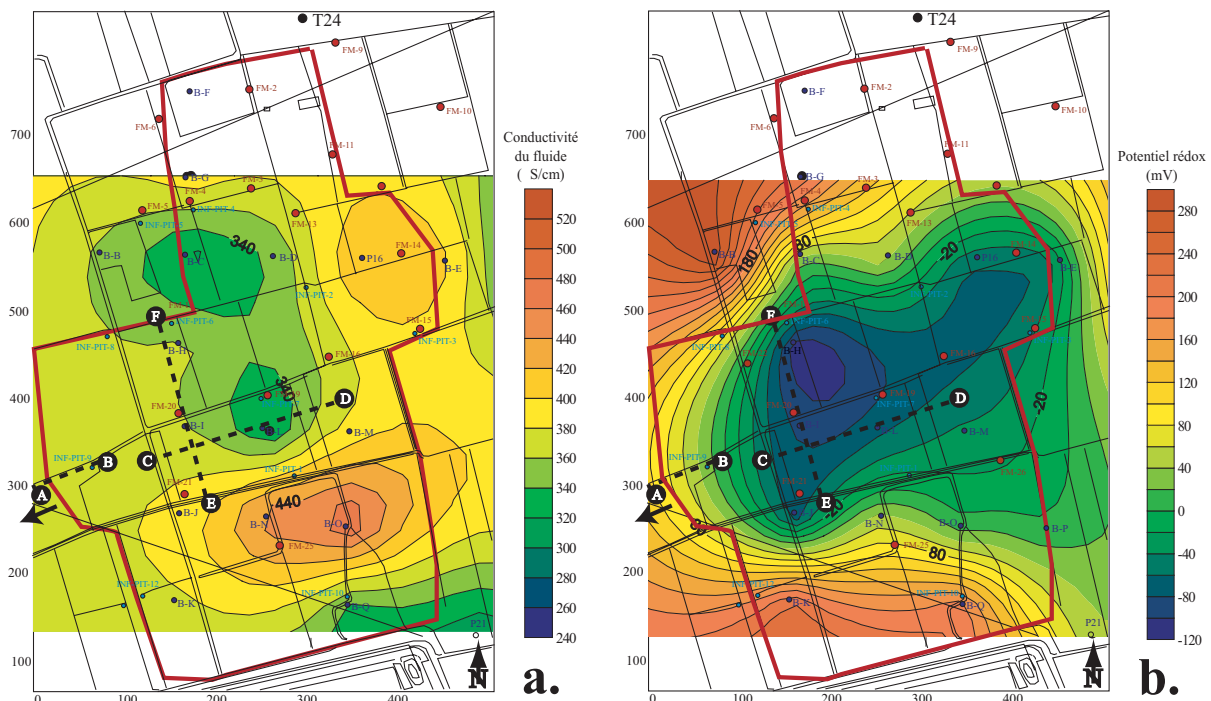


FIG. 5.6 – Cartes de conductivité du fluide (a.) et de potentiel rédox (b.) obtenues par interpolation (krigeage) des mesures réalisées dans les piézomètres en Octobre 2003 (Tableau 5.1). La limite rouge correspond à la zone d'étude de la PS et les lignes noires en tiretés (AB, CD et EF) aux profils de résistivité électrique.

Nous disposons des résultats des analyses chimiques réalisées entre 2000 et 2003 sur vingt deux piézomètres (Tableau 5.1 et Figure 5.6). Ces analyses montrent que la partie la plus touchée par la contamination est localisée au Sud du puits T24. L'aquifère dans cette zone est réduit, avec des valeurs de potentiel rédox allant jusqu'à -120 mV pour une

³Non-Aqueous Phase Liquid.

valeur de 283 mV dans le piézomètre de référence P20. L'aquifère est dans des conditions anaérobies avec un pourcentage d'oxygène à saturation inférieur $<1\%$ comparé à $7,22\%$ au piézomètre P20. Le panache est dans une phase de réduction des sulfates (<10 mg/l comparé à 37 mg/l au piézomètre P20) (Figure 5.6) et les concentrations en ions Fe(II) sont de deux ordres de grandeur plus élevés que les concentrations régionales (>3 mg/l comparé à 0,03 mg/l au piézomètre P20). Le panache s'étend sur environ 96 000 m². La figure 5.5 montre la carte de l'épaisseur des hydrocarbures présents dans la zone vadose obtenue en Mars 1998.

5.2.3 Les mesures de résistivité électrique

5.2.3.1 Acquisition des profils

Afin de connaître les contrastes de résistivité sur le site de Trecate, nous avons réalisé 4 profils de résistivité électrique avec un espacement entre électrodes de 1 m pour le profil (CD) et 3 m pour les autres. Les profils inversés sont localisés sur les cartes 5.3 et 5.5 avec le profil AB situé en amont de la contamination. Le profil BC a été réalisé avec des espacements d'électrodes différents (1 et 3 m), ce qui nous permet de le visualiser à deux échelles de profondeur. Le forage FW-19 a facilité l'interprétation de ce profil. L'inversion a été effectuée avec le logiciel RESD2INV en utilisant une inversion «robuste» (c.f. chapitre 1.2.2).

5.2.3.2 Interprétation

Nous avons représenté le profil de référence AB (figure 5.7) avec deux échelles différentes : l'échelle de couleur par défaut (figure 5.7.a) et l'échelle de couleur commune aux trois autres profils (figure 5.7.b), ceci dans le but de faciliter les comparaisons entre profils.

Ce profil montre une zone vadose d'épaisseur ≈ 10 m, de forte résistivité électrique comprise entre 400 et 1800 $\Omega\cdot\text{m}$. La nappe aquifère présente une résistivité électrique comprise entre 50 et 400 $\Omega\cdot\text{m}$.

Afin de délimiter le sommet de l'aquifère sur les tomographies, nous avons effectué une campagne piézométrique au cours de notre campagne de mesures géoélectriques. En reportant sur les tomographies les niveaux piézométriques mesurés (8,90 m dans le piézomètre BI et 9 m dans le piézomètre BL), nous pouvons délimiter le sommet de l'aquifère.

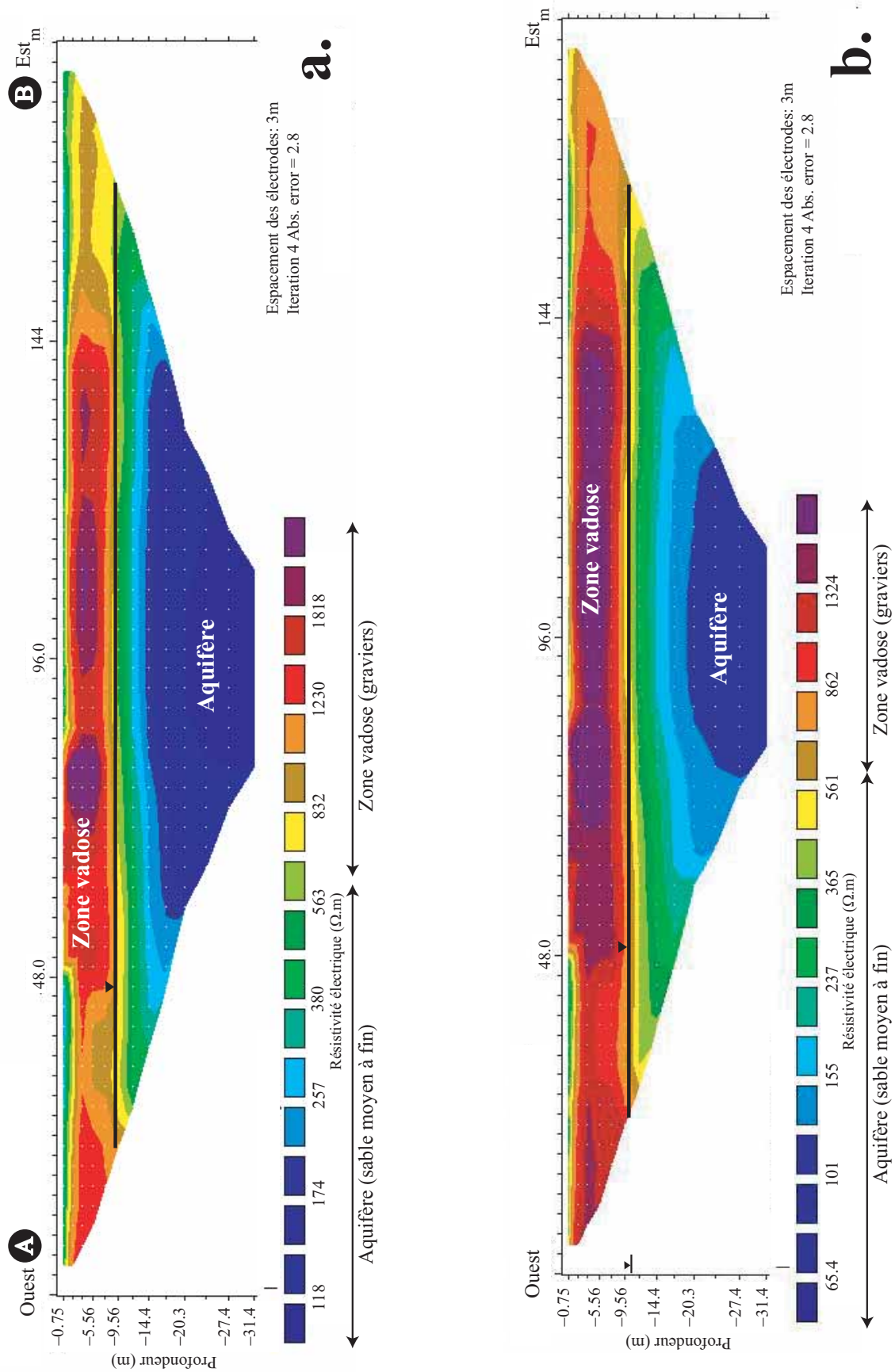


FIG. 5.7 – Profil inversé de résistivité électrique (profil AB) localisé dans la zone non contaminée, représenté avec l'échelle de couleur par défaut (a.) et avec l'échelle de couleur en accord avec l'ensemble des tomographies (b.).

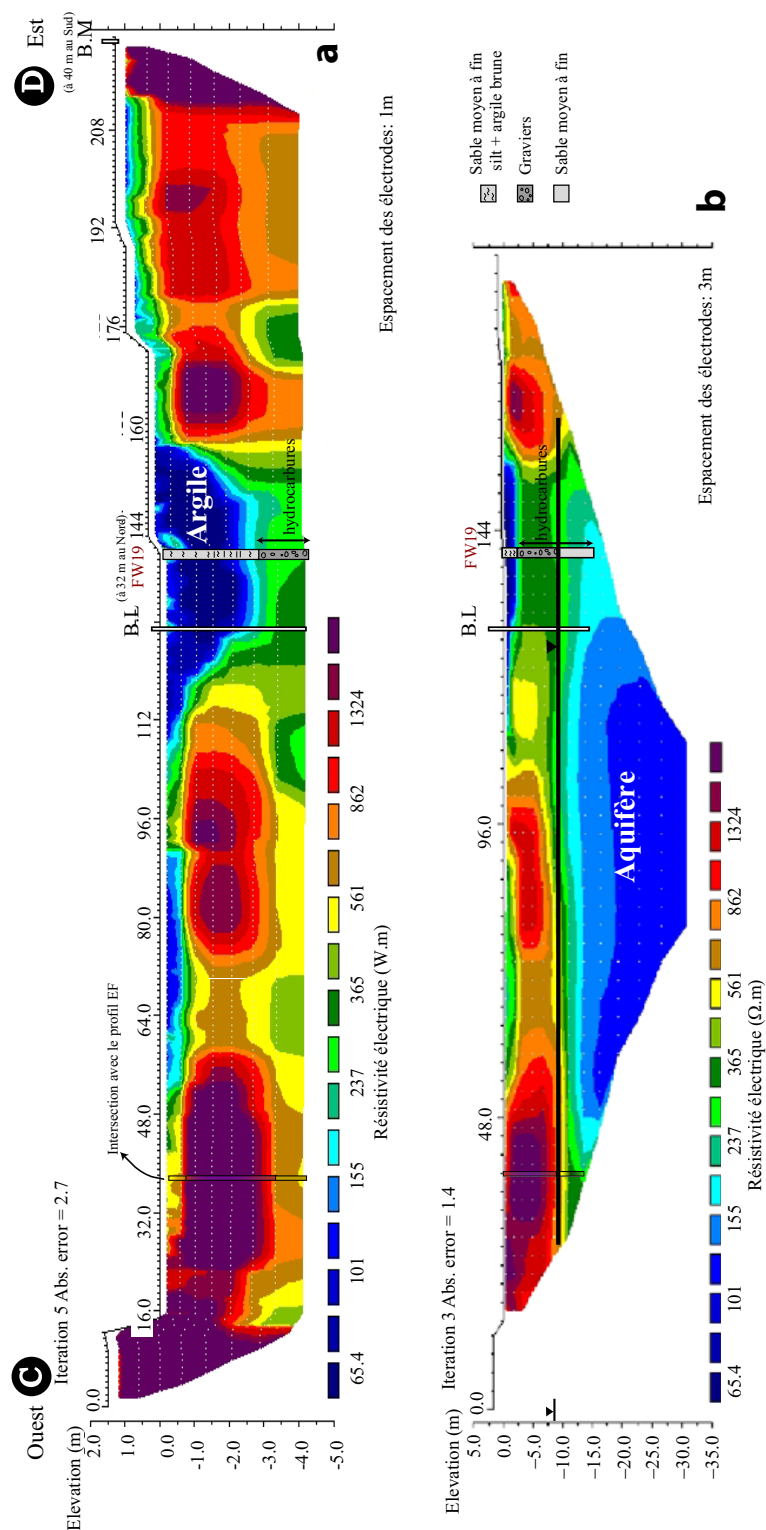


FIG. 5.8 – Profil inversé de résistivité électrique (profil CD) réalisé avec un espacement entre électrodes de 1 m (a) et 3 m (b). Les piézomètres BL et BM sont représentés ainsi que l'intersection avec le profil de résistivité EF. Les anciens puits de bioventilation sont également représentés (FW).

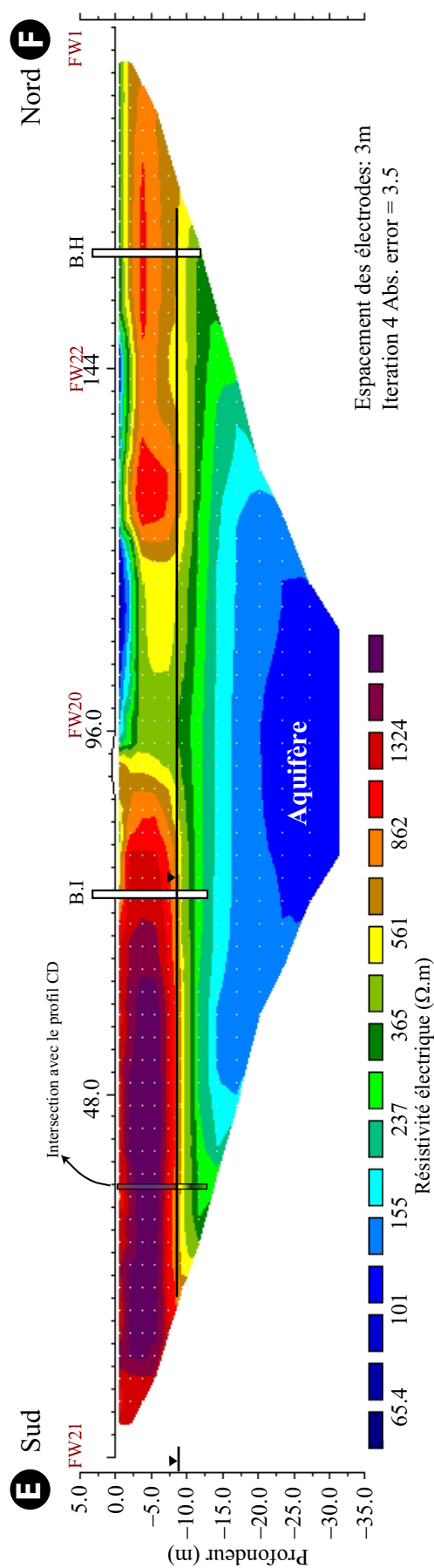


FIG. 5.9 – Profil inversé de résistivité électrique (profil EF) réalisé avec un espacement entre électrodes de 3 m. Les piézomètres BI et BH sont représentés ainsi que l’intersection avec le profil de résistivité CD.

Les profils CD et EF (figures 5.8 et 5.9) montrent de très forts contrastes de résistivité électrique dans la zone vadose avec des lentilles de 3000 à 6000 $\Omega.m$ séparées par des zones plus conductrices de 200 à 600 $\Omega.m$.

Ces forts contrastes peuvent s'expliquer par le caractère non-mouillant des hydrocarbures qui, en favorisant les circulations hydriques dans les capillaires connectés, induit un «court-circuit» entre les poches d'hydrocarbures fortement résistantes, créant ainsi des lentilles isolées. Ces lentilles résistives sont, de plus, corrélées avec la carte de l'épaisseur des hydrocarbures en phase séparée (figure 5.5).

Dans certains cas, il est reporté dans la littérature que les hydrocarbures matures, partiellement biodégradés, sont électriquement conducteurs. En effet, Atekwana et al. (2000), Sauck (2000) et Werkema et al. (2003) ont observé l'existence d'une zone conductrice à la base de la zone vadose dans la partie partiellement saturée où la dégradation des hydrocarbures par les bactéries est maximale. Les produits issus de cette biodégradation sont des acides organiques et inorganiques qui altèrent la surface des minéraux, augmentant ainsi la conductivité électrique de la roche. Cette hypothèse est renforcée par la présence de puits de bioventilation (forage FW-19 et FW-20) dans ces zones conductrices. Ces puits, qui ont été en activité de 1995 et 1998, ont permis d'augmenter les concentrations en oxygène dans le milieu et d'accélérer ainsi la dégradation des hydrocarbures par les bactéries.

5.2.4 Les mesures de potentiel spontané

5.2.4.1 Acquisition des données

Les mesures PS ont été réalisées sur une zone de 500×800 mètres au Sud du puits T24. Deux profils sont parallèles aux tomographies de résistivité électrique CD et EF avec un espacement de 3 mètres entre les électrodes (localisation sur la figure 5.10). Pour effectuer les mesures, l'électrode de référence a été placée dans un trou de 15 cm de profondeur et en chaque point, nous avons effectué trois mesures de PS. Le sol étant humide et argileux et la terre non caillouteuse, nous n'avons pas utilisé de bentonite dans le trou de mesure. La déviation standard reste très faible, avec une moyenne sur l'ensemble des mesures d'environ 1 mV.

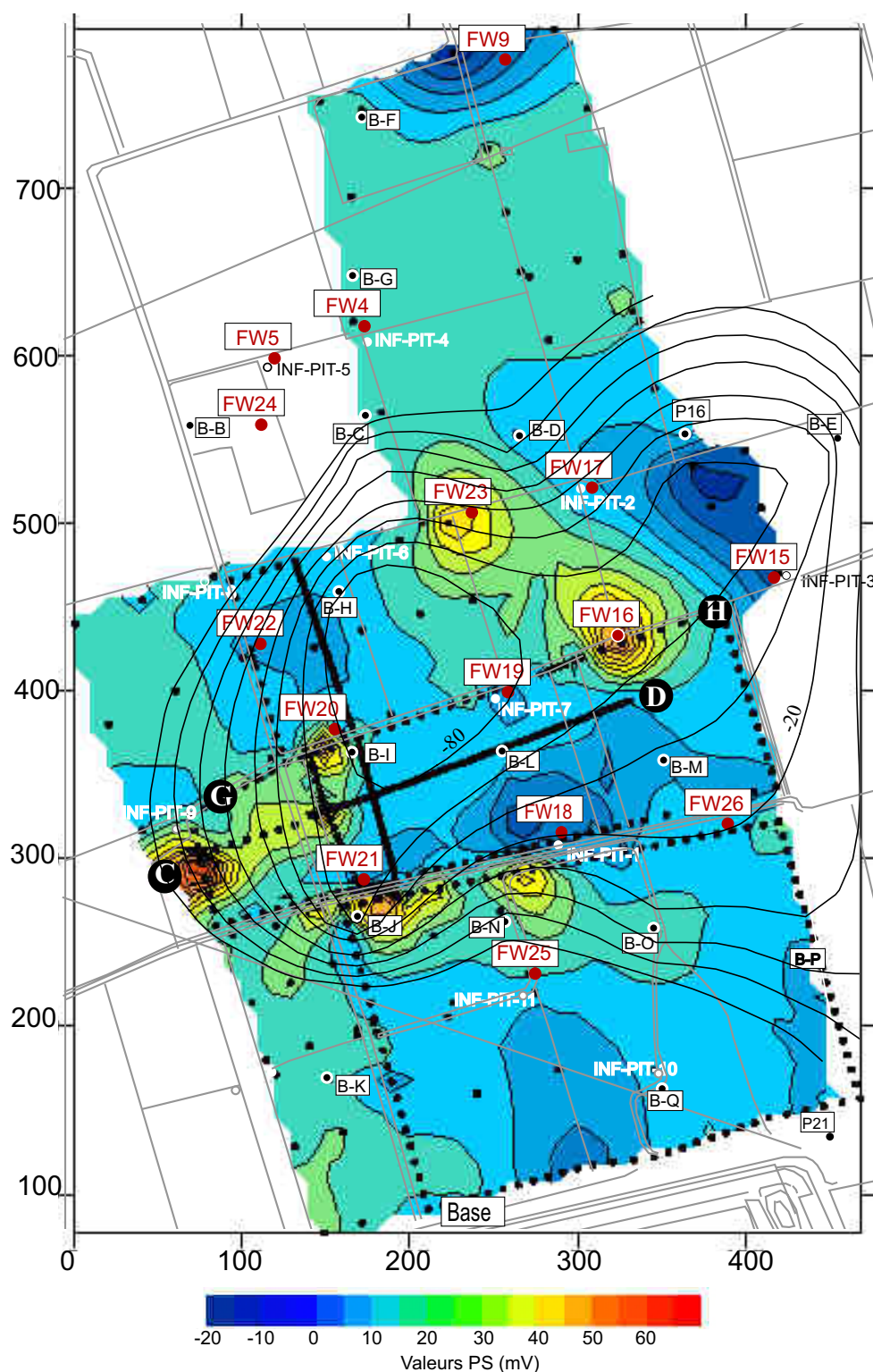


FIG. 5.10 – Carte PS obtenue par krigeage des 440 mesures PS de terrain (points noirs). Les cadres blancs (B-F, B-I, B-M ...) correspondent aux piézomètres de contrôle, les cadres FW en rouge aux forages ayant servi de puits de bioventilation et INF-PIT les fosses d'infiltration. Les lignes d'iso-valeurs de potentiel rédox de la figure 5.6 sont également reportées sur cette carte PS.

5.2.4.2 Calcul de la composante résiduelle

La figure 5.10 montre la carte PS obtenue par krigeage des 440 mesures en prenant le point de référence au Sud du site (point *Base* sur la figure 5.10). Bien que cette carte ait été obtenue avec une grille non régulière et des pas d'échantillonnage différents, elle permet de donner une idée de la distribution du potentiel spontané sur l'ensemble de la zone. Nous avons également reporté sur cette carte les iso-valeurs de potentiel rédox de la figure 5.6.b.

Le signal PS, qui comprend les composantes associées à l'électrofiltration et à l'électro-rédox, varie dans une gamme de -20 mV à +70 mV. La carte montre quelques anomalies positives d'une dizaine de millivolts très localisées et peu étendues.

Sur les profils CD et GH (localisation sur la figure 5.10) les mesures PS montrent une légère tendance régionale dans le sens d'écoulement de l'aquifère, avec une diminution du signal PS (figure 5.11). A partir de cette tendance, nous pouvons estimer un coefficient de couplage apparent associé à l'électrofiltration, en comparant la variation de PS aux extrémités du profil (tiretés sur la figure 5.11) avec la variation de hauteur piézométrique. Le coefficient de couplage a été calculé sur les deux profils :

Profil CD	à l'Ouest	à l'Est
PS (mV)	0,9	-7,2
h (m)	132,5	131,5

$$\text{d'où } c'_1 = \frac{\Delta PS}{\Delta h} \approx +8,1 \pm 1,8 \text{ mV/m}$$

Profil GH	à l'Ouest	à l'Est
PS (mV)	-9,4	0
h (m)	131,8	132,7

$$\text{d'où } c'_2 = \frac{\Delta PS}{\Delta h} \approx +10,4 \pm 2,3 \text{ mV/m}$$

L'erreur sur ces coefficients de couplage a été calculée en prenant la déviation standard des mesures PS de 1 mV et une erreur moyenne de 0.5 m sur le niveau piézométrique. Pour calculer la composante électrocinétique, nous prendrons comme coefficient de couplage la moyenne de ces deux valeurs, soit $c' \approx 9,3 \pm 4,1 \text{ mV/m}$.

Le coefficient de couplage apparent calculé ici est positif, alors que dans le cas d'Entressen, nous avons trouvé un coefficient négatif de $-10,9 \pm 0,2 \text{ mV/m}$ (chapitre 5.1.2.1). Ce changement de signe peut s'expliquer par la forte résistivité électrique des lentilles

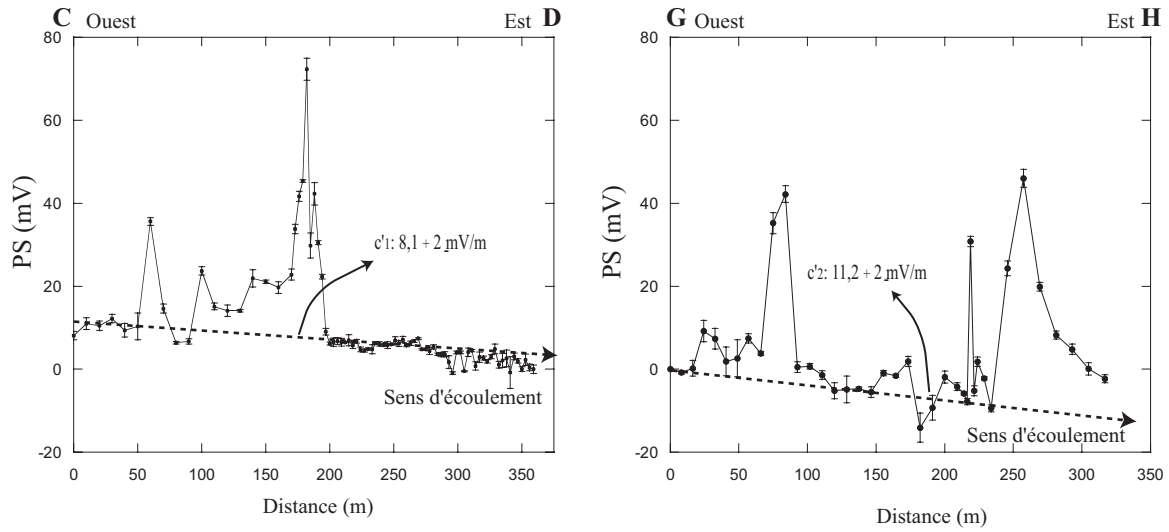


FIG. 5.11 – Profils CD et GH de potentiel spontané (localisation sur la carte 5.10). La ligne en tiretés correspond à la tendance d'électrofiltration associée à l'écoulement régional de l'aquifère.

d'hydrocarbures. En effet, au chapitre 2.3.4, nous avons vu que c' dépend du coefficient de couplage électrocinétique de l'aquifère (C') mais aussi de celui de la zone vadose (C'_s) tel que :

$$c' = \Theta C' - C'_s \quad (5.6)$$

avec $\Theta \equiv \sigma_i / \sigma_e$ où σ_i est la conductivité électrique de l'aquifère et σ_e la conductivité électrique de la zone vadose. Dans la zone vadose, les résistivités électriques sont très élevées. Par conséquent, on doit s'attendre à un coefficient de couplage C'_s élevé puisqu'il est inversement proportionnel à la conductivité électrique (Eq.2.19). Jiand et al. (1998), qui ont étudié les propriétés électrocinétiques des hydrocarbures, observent que les coefficients de couplage d'échantillons saturés en hydrocarbures sont de trois ordres des grandeurs plus élevés que ceux d'échantillons saturés en sel.

A partir de $c' = 9,3 \text{ mV/m}$, et connaissant la hauteur piézométrique sur toute la zone d'étude (obtenue par krigeage d'une quinzaine de mesures piézométriques effectuées lors des campagnes géoélectriques), nous pouvons calculer la composante électrocinétique et la soustraire aux mesures PS de terrain (Eq. 5.2). La composante résiduelle ainsi calculée peut alors être comparée aux mesures de potentiel rédox effectuées dans les piézomètres en Octobre 2003 (Tableau 5.1).

5.2.4.3 Corrélation avec le potentiel rédox

La figure 5.12.a montre que la corrélation entre la composante résiduelle de la PS et le potentiel rédox est très faible. Etant donné la faible valeur du coefficient de régression ($R^2=0,40$) et le peu de données, la valeur de $c' = 0,04$ déterminée ici n'est pas significative.

Les points *G*, *K* et *Q* se dégagent tous les trois de l'ensemble des points, tirant ainsi la droite de régression vers eux. Comme ces trois points sont localisés en dehors de la zone contaminée, nous avons calculé une autre droite de régression en enlevant ces trois points (5.12.b). La corrélation est meilleure mais reste tout de même faible ($R^2=0,45$).

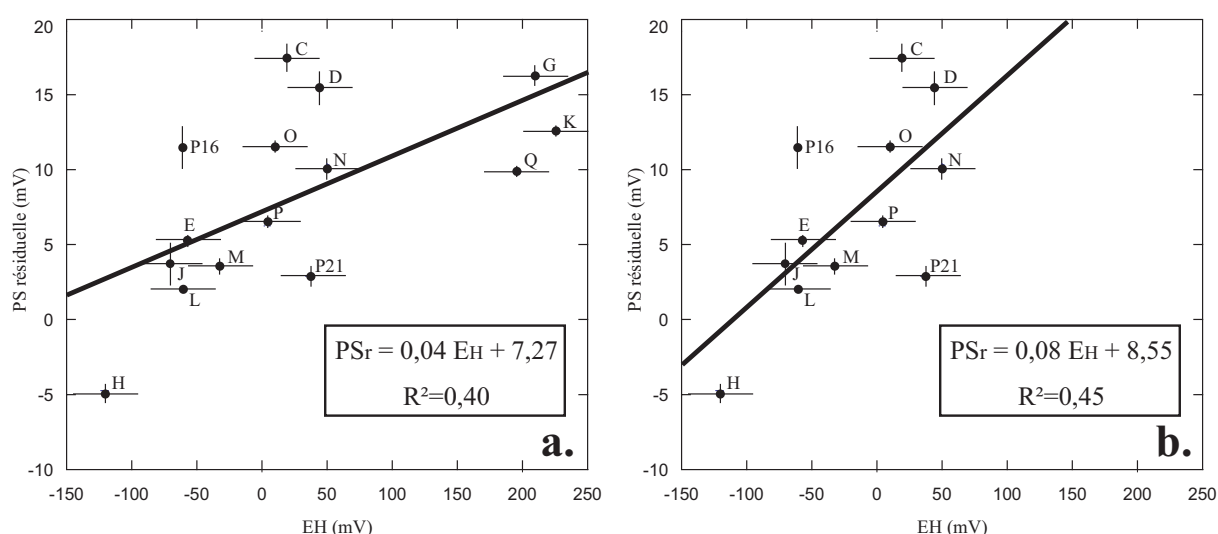


FIG. 5.12 – Corrélation entre la composante résiduelle de la PS et le potentiel rédox mesuré dans les différents piézomètres (Tableau 5.1). b.

5.2.4.4 L'activité des bactéries

La carte PS (figure 5.10) montre de fortes anomalies positives (+ 60 mV) peu étendues. Certaines de ces anomalies sont localisées à l'emplacement de puits de bioventilation (FW-16, FW-20, FW-21 et FW-23). Ces puits de bioventilation, arrêtés depuis 1998, ont favorisé la biodégradation des hydrocarbures en apportant de l'oxygène aux bactéries. Ces dernières se sont alors trouvées dans des conditions favorables pour leur croissance (présence d'oxygène et de nutriments) et se sont développées en augmentant la dégradation des hydrocarbures.

Il est peu probable que cette corrélation entre les puits de bioventilation et les anomalies PS positives soient associées à un phénomène d'oxydo-réduction sur le casing des puits. En effet, si c'était le cas, l'on observerait une anomalie négative. Une des explications possibles pourrait être la dégradation des hydrocarbures par les bactéries. Si une telle hypothèse se révèle être vraie, la méthode PS permettrait de suivre dans le temps la réponse électrique de l'action des bactéries sur les contaminants. De façon similaire au monitoring PS lors de tests de pompage hydraulique, la PS pourrait être utilisée lors d'injection d'oxygène ou de souches bactériennes dans l'aquifère pour augmenter la biodégradation. Des expériences en laboratoire avec différents types de contaminants (organiques, inorganiques) et différents types de bactéries permettraient d'appuyer cette hypothèse.

5.3 Influence de la conductivité du fluide sur les mesures PS

Dans l'interprétation des mesures PS nous n'avons pas pris en compte l'influence de la variation de conductivité du fluide sur la valeur du coefficient de couplage électrocinétique. Nous allons voir que ce paramètre n'influe quasiment pas sur l'amplitude des signaux PS.

Dans le cas d'Entressen, la conductivité du fluide varie de $\sigma_f^{\#17} = 0,076 \text{ S.m}^{-1}$ à $\sigma_f^{\#2} = 0,79 \text{ S.m}^{-1}$ pour les piézomètres #17 et #2 respectivement, localisés au niveau du panache de contamination (Tableau 1 de l'article dans HESS). En utilisant la formule empirique de Revil et al. (2003) (chapitre 2.4.2), on obtient des valeurs moyennes du coefficient de couplage électrocinétique de $c'_{\#17} \approx -2 \text{ mV.m}^{-1}$ et $c'_{\#2} \approx -0,16 \text{ mV.m}^{-1}$, soit une variation d'environ $1,84 \text{ mV.m}^{-1}$. Sachant qu'entre ces deux piézomètres la différence de hauteur piézométrique est de 2,5 m, la variation de PS associée aux contrastes de conductivité du fluide est au maximum de 5 mV. Cette valeur étant du même ordre de grandeur que la déviation standard des mesures ($\pm 10 \text{ mV}$), l'influence des variations de conductivité du fluide du panache de contamination d'Entressen sur les valeurs PS peut être négligée.

Dans le cas de Trecate, les conductivités varient de $\sigma_f^{BO} = 0,0484 \text{ S.m}^{-1}$ à $\sigma_f^{P21} = 0,032 \text{ S.m}^{-1}$ pour les piézomètres BO et P21 respectivement. On obtient des valeurs moyennes du coefficient de couplage électrocinétique de $c'_{BO} \approx -3,26 \text{ mV.m}^{-1}$ et $c'_{P21} \approx$

$-5,13 \text{ mV.m}^{-1}$, soit une variation d'environ $1,87 \text{ mV}$. La différence de hauteur piézométrique entre *BO* et *P21* étant d'environ $0,45 \text{ m}$, la composante PS associée aux variations de conductivité du fluide est au maximum de 1 mV . Par conséquent, on peut également négliger cette contribution car la déviation standard des mesures PS est d'environ 1 mV .

5.4 Conclusion

L'étude du panache de contamination de la décharge d'ordures ménagères d'Entressen par la méthode PS montre des anomalies négatives de fortes amplitudes (de plus de 100 mV) qui sont corrélées avec la localisation du panache. La polarité de ces signaux est en accord avec la littérature. L'importante amplitude des signaux peut s'expliquer par les fortes variations géochimiques du panache de contamination. La PS résiduelle, corrigée de la composante électrocinétique, est linéairement corrélée avec la différence de potentiel rédox, selon un coefficient directeur, appelé coefficient de couplage électro-rédox, de $+0,51$.

L'étude du site de Trecate contaminé par des hydrocarbures montre également une telle tendance, mais la corrélation n'est pas significative et l'échelle de variation des signaux PS est bien plus faible. En effet le signal PS varie sur 80 mV à Trecate et 600 mV à Entressen pour une variation du potentiel rédox de 400 mV sur les deux sites. Des anomalies positives sont à noter à proximité d'anciens puits de bioventilation, suggérant une éventuelle sensibilité des signaux PS à la biodégradation.

Les mesures de résistivité électrique effectuées sur le site d'Entressen ont permis d'obtenir des coupes 2D de la conductivité du fluide à différentes profondeurs. Ces cartes montrent la forme du panache de contamination caractérisé par de fortes valeurs de conductivité du fluide. Elles permettent également d'évaluer l'influence des paléochenaux sur les directions d'écoulement du panache.

Sur le site de Trecate, de très forts contrastes de résistivité électrique ont été mis en évidence entre les lentilles d'hydrocarbures très résistives dans la zone vadose et l'aquifère plus conducteur. La forte résistivité de la zone vadose peut expliquer la valeur positive du coefficient de couplage électrocinétique déterminée à partir des mesures PS.

La corrélation entre potentiel spontané et potentiel rédox doit désormais être observée

et quantifiée en laboratoire. Pour cela, nous avons effectué des expériences en cuve en présence de bactéries afin d'expliquer ces résultats de terrain et valider le modèle de (bio)-géobatterie présenté au chapitre 4. Ces expériences ont consisté à mesurer en continu les potentiels spontanés ainsi que les potentiels rédox d'un sable propre contenant une zone contaminée par des bactéries sulfato-réductrices.

Chapitre 6

Mesures expérimentales en cuve

6.1 Les études préliminaires

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le potentiel spontané mesuré à la surface du sol est relié au potentiel rédox *via* un coefficient de couplage, que nous appelons coefficient de couplage électro-rédox. Afin de mettre en évidence ce couplage, des expériences en laboratoire sont nécessaires. Dans la littérature, très peu d'expériences ont été menées pour mesurer l'effet d'un panache de contamination (ionique et/ou organique) sur la génération d'un signal électrique.

Timm & Möller (2001) ont étudié la relation entre le potentiel électrique et le potentiel rédox entre deux solutions de concentrations salines différentes (KCl, Na₂SO₄, FeCl₂) en contact au travers d'un échantillon de roche. Leurs résultats montrent que plus le rapport des concentrations dans les deux solutions est grande, plus la différence de potentiel électrique est grande. Mais, ils ne permettent pas de conclure sur la relation physique qui relie ces deux potentiels.

Récemment, Mainault (2004) a effectué des expériences en cuve en mesurant la réponse électrique de réactions chimiques de type acide/base et des réactions d'oxydo-réduction. Pour les réactions acide/base entre l'acide chlorhydrique et la soude (à 0,1 mol.l⁻¹), il observe des variations de potentiel électrique de 3 mV avec une augmentation due au passage du front acide. Il associe cette augmentation à l'effet du pH sur le coefficient de couplage électrocinétique (c.f. chapitre 2.4.2), plutôt qu'à la réaction acide-base elle-même. Les réactifs utilisés pour les expériences d'oxydo-réduction sont le permanganate de potassium

et le chlorure de fer II. Maineult (2004) montre ainsi que, pour des concentrations de 4 mol/l de permanganate de potassium (soit 0,63 ppm de Mn^{3+}) et 20 mol/l de chlorure de fer II (soit 2,56 ppm de Fe^{2+}), le signal PS atteint +30 mV. Les concentrations utilisées dans ces expériences sont de l'ordre de grandeur des concentrations rencontrées dans les panaches de contamination (20 ppm de Fe^{2+} et 0,5 ppm de Mn^{2+} dans la zone la plus contaminée d'Entressen (Naudet et al. (2004), chapitre 5.1).

Les expériences de Maineult (2004) mettent en évidence la capacité de la méthode PS à suivre la progression de fronts de concentration électrolytique. Cependant, le problème n'a été considéré que d'un point de vue chimique. De plus, l'amplitude maximale des anomalies PS qu'il observe est de l'ordre de 30 mV avec une polarité positive, alors que des anomalies négatives ont été mesurées aux abords de sites contaminés avec des amplitudes supérieures à 30 mV (Weigel (1989), Hämmann et al. (1997) et Nyquist & Corry (2002)). Enfin, lors des expériences Maineult (2004), les électrodes de mesure sont implantées dans la zone saturée, c'est à dire au niveau de la source du potentiel électrique. Or, sur le terrain, les électrodes sont généralement disposées à la surface du sol, donc en dehors du volume source. Par conséquent, afin de mieux interpréter les mesures PS de terrain sur des sites contaminés, il est nécessaire d'effectuer en cuve, un monitoring PS d'une zone réduite "biogéochimiquement" (électrodes placées à la surface de la cuve). Ce qui sous entend de prendre en compte le rôle des bactéries lors de la dégradation de la matière organique.

Dans cette optique, nous avons mis au point des expériences en présence de bactéries. Ces expériences consistent à enregistrer en surface la réponse électrique d'un corps sédimentaire riche en bactéries (appelé dans la suite du chapitre, le sable contaminé) contenu dans une cuve de sable saturé en eau (appelé dans la suite du chapitre, le sable propre). Pour n'enregistrer que la composante associée à la contamination (effet électro-rédox), nous n'avons pas créé d'écoulement d'eau dans la cuve (effet d'électrofiltration).

Le but étant d'étudier l'évolution du signal PS en fonction de la différence de potentiel rédox, la croissance des bactéries n'a pas été maintenue durant les expériences. On doit donc s'attendre à observer une rapide croissance des bactéries, liée à la biodégradation et par conséquent une diminution du potentiel rédox associé, puis au bout d'un certain temps, suivi d'une stabilité et d'une remontée du potentiel rédox associée à la décroissance

des bactéries.

Ces expériences restent préliminaires à une étude plus complète. En effet, le seul paramètre physico-chimique mesuré durant les expériences a été le potentiel rédox. Aucune mesure de pH, de concentration en oxygène dissous ou d'éléments chimiques n'a été réalisée. Les principaux objectifs sont les suivants :

- développer une zone réduite dans la cuve sous l'action de bactéries,
- observer l'évolution du signal électrique (amplitude et polarité),
- vérifier une éventuelle proportionnalité entre les signaux PS et la différence de potentiel rédox mesurée entre la zone contenant les bactéries et le sable propre.

6.2 Dispositif expérimental

6.2.1 La cuve

Nous avons utilisé une cuve en Plexiglas de 2 m de long, sur 45 cm de haut et 6 cm de large. Cette faible largeur permet de traiter le champ électrique en 2 dimensions. Sur les bords de la cuve, le champ électrique est tangentiel à la paroi de la cuve, soit $\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \varphi = 0$ avec \vec{n} la normale à la paroi.

Quatre trous ont été réalisés sur le devant de la cuve afin de pouvoir y introduire les électrodes de mesure du potentiel électrique et du potentiel rédox (6.1). Beaucoup de précautions ont été prises au niveau de l'étanchéité de ces trous pour éviter toute introduction d'oxygène dans le milieu. Pour effectuer cette étanchéité, nous avons utilisé de la cire de synthèse (cire rouge d'édam) qui présente l'avantage d'être étanche, souple et plastique (6.1).

6.2.2 Propriétés pétrophysiques du sable

Le sable utilisé a été analysé aux rayons X. Les résultats montrent que ce sable est constitué d'environ 95 % de silice (SiO_2), 4 % d'orthoclase (KSi_3AlO_8) et de moins de 1 % de plagioclase ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

Le diamètre des grains est compris entre 100 et 160 μm avec une moyenne de $d = 132 \mu\text{m}$. Une fois compacté, la porosité est de $\phi=0,33-0,35$ et la densité des grains du quartz $\rho_g = 2650 \text{ kg/m}^3$. Le pH d'équilibre de l'eau avec le sable est d'environ 7.

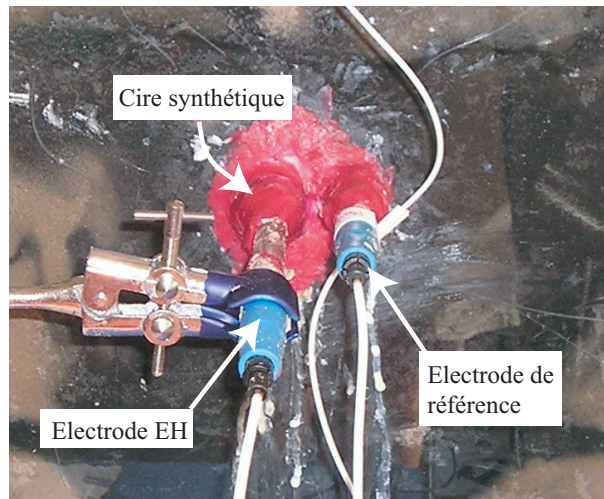


FIG. 6.1 – Photographie des électrodes de mesure du potentiel rédox et du potentiel électrique sur la paroi de la cuve au niveau de la zone contaminée.

Le facteur de formation du sable qui est défini comme le rapport de la conductivité du fluide sur la conductivité du sable a été estimé à $F = 4,26 \pm 0,03$ (la conductivité de surface étant très faible). Nous avons calculé la perméabilité du sable à partir de l'équation suivante et des valeurs précédentes :

$$k = \frac{d^2}{\alpha F (F - 1)^2} \quad (6.1)$$

En prenant $d = 132 \mu\text{m}$, $F = 4,26$ et $\alpha \approx 53$ (Revil (2002)), la perméabilité du sable est estimée à $k = 7,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$.

6.2.3 Les électrodes de mesures

Nous avons utilisé les électrodes de terrain type Petiau (Petiau (2000)) décrites au chapitre 1.4.4 pour effectuer les mesures PS à la surface de la cuve. Les mesures de potentiel rédox ont été effectuées avec des électrodes métalliques de type MC3051PT (*Radiometer analytical*) dont l'élément sensible est un anneau de platine et le système de référence est en Ag/AgCl. Nous voulions également mesurer la différence de potentiel électrique entre la zone contenant les bactéries et le sable propre à l'aide de deux électrodes références de type REF321 en Ag/AgCl (*Radiometer analytical*). Celles-ci ont été placées à proximité des électrodes de potentiel rédox (figure 6.1). Cependant, la forte instabilité

de ces électrodes au cours des expériences n'a pas permis l'interprétation des résultats. Ces deux types d'électrodes sont présentés sur la figure 6.2 .

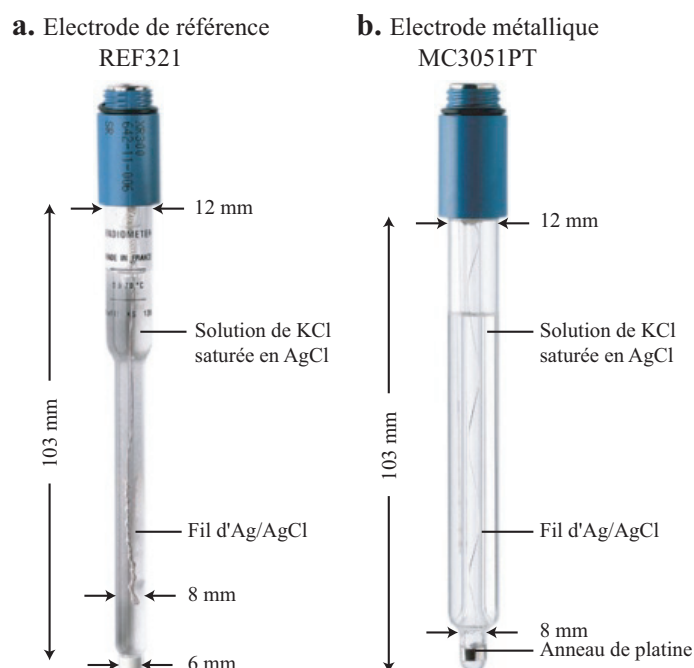


FIG. 6.2 – Electrodes de *Radiometer analytical* utilisées pour les mesures en cuve. a. Electrode de référence utilisée pour la mesure de différences de potentiel électrique. b. Electrode métallique pour la mesure du potentiel rédox.

Pour que le voltmètre influe le moins possible sur le courant naturel que l'on mesure, il faut que sa résistance interne soit bien plus élevée que celle du milieu étudié, la résistance des sols et des roches pouvant atteindre plusieurs milliers d'Ohms. Le voltmètre utilisé pour les mesures de potentiel est un Metrix MX20 de résistance interne d'environ $10^8 \Omega$.

6.2.4 Les bactéries

6.2.4.1 Le sédiment de la Scarpe

Le sédiment utilisé provient de la rivière Scarpe vers Douais (Nord-Pas de Calais). Il a été prélevé en profondeur par l'équipe physico-chimie du CEREGE en 2001 après une période de curage. Les sédiments ont été conditionnés et conservés à l'abri de l'air et de la lumière dans des bidons hermétiques. Nous avons utilisé ce sédiment car il a fait l'objet d'études géochimiques et biochimiques précédentes (Villaret (2001)). Les mesures qui ont

été effectuées en profondeur au moment du prélèvement montrent que ce sédiment est réduit ($E_H \approx -100$ mV), anoxique avec des concentrations en oxygène dissous inférieures à 3 mg/l et de $\text{pH} \approx 6,5$. Le sédiment est caractérisé par des fortes quantités de métaux lourds (zinc et cuivre) et de micro-organismes (bactéries nitrifiantes et sulfato-réductrices). Le nombre de colonies de la microflore totale a été estimé à environ 10^7 par gramme d'échantillon sec (Villaret (2001)).

6.2.4.2 L'ensemencement des bactéries

Avant d'introduire ce sédiment dans la cuve, nous avons stimulé l'activité des bactéries en leur fournissant des substrats de croissance (matière organique) et des éléments chimiques tels que les sulfates et le phosphate. Ces éléments vont servir d'accepteurs d'électrons pour les bactéries lors de l'oxydation de la matière organique.

Afin de déterminer le «cocktail» chimique à introduire dans le sédiment pour stimuler l'activité des bactéries, nous avons travaillé en collaboration avec Jean Le Petit et Philippe Matheron du laboratoire de Microbiologie de la Faculté de Saint-Jérôme à Marseille.

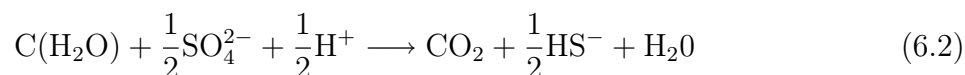
Dans des tubes à essais contenant le sédiment, nous avons testé différents substrats (cellulose, lactate, acetate, albumine) et éléments chimiques (sulfate de sodium, sulfate de calcium, chlorure d'ammonium, phosphate de potassium) pour obtenir une biodégradation importante et par conséquent un sédiment réduit.

Les tubes à essai sont ensuite placés durant 24 h à la température de 30°C pour augmenter l'activité des bactéries. La présence d'une importante biodégradation se caractérise par un dégagement de CO_2 et H_2S .

Les différentes expériences menées nous ont permis de déterminer la composition chimique suivante nécessaire au développement rapide des bactéries pour 100 g de sédiment.

- 6 g d'albumine,
- 5 g de cellulose,
- 3 g de sulfate de calcium (≈ 22 mmol),
- 3 g de phosphate de calcium (≈ 10 mmol).

Avec une telle composition, les bactéries vont oxyder la matière organique (albumine et cellulose), puis réduire les sulfates en sulfures selon l'équation d'oxydo-réduction suivante :



Les tubes à essais contenant le sédiment et la composition chimique décrite ci-dessus sont placés dans un four à 30°C. Au bout de 48 h, une importante odeur de sulfure d'hydrogène se dégage des tubes à essais, indiquant une réduction des sulfates en sulfure par les bactéries selon l'équation 6.2. Pour les expériences dans la cuve, nous avons enrichi 1 kg de sédiment avec la composition chimique décrite ci-dessus. L'ensemble a été placé à 30°C pendant 48h avant de l'introduire dans la cuve.

6.3 Mesures expérimentales

6.3.1 Disposition des électrodes

Nous avons disposé 14 électrodes Petiau pour effectuer le monitoring PS, ainsi qu'une électrode de référence (#15) localisée à la base de la cuve. 9 électrodes sont disposées au sommet de la cuve avec un espacement de 20 cm, tandis que 6 autres sont enfouies dans le sable à chaque extrémité de la cuve avec un espacement de 10 cm (figure 6.3).

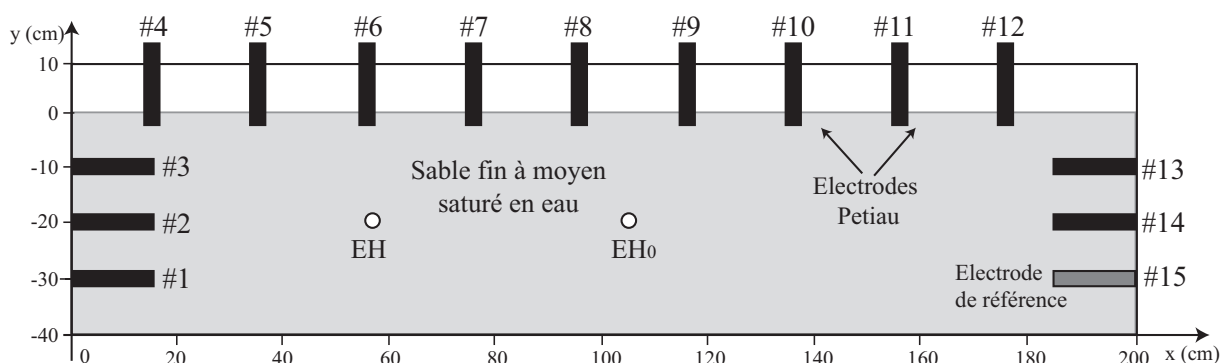


FIG. 6.3 – Schéma du dispositif expérimental pour l'expérience test sans contamination. 9 électrodes Petiau sont disposées au sommet de la cuve, tandis que 6 autres sont enfouies dans le sable.

Entre chaque expérience, les électrodes et le sable contaminé ont été enlevées de la cuve. Le fluide utilisé est de l'eau du robinet de conductivité $\sigma_f \approx 0,05 \text{ S/m}$.

6.3.2 L'expérience test

Avant de commencer les expériences en présence de bactéries, nous avons testé les électrodes lors d'une expérience ne contenant que du sable saturé en eau. Le dispositif des électrodes est le même que celui présenté sur la figure 6.3. Les mesures de potentiel

électrique avec les électrodes de référence de *Radiometer analytical* (figure 6.2.a) se sont avérées extrêmement instables. Par conséquent, aucune mesure n'a pu être prise.

6.3.2.1 Les mesures PS

Avant les expériences, la polarisation intrinsèque de chaque électrode Petiau a été mesurée (figure 6.4). Pour cela, nous avons placé toutes les électrodes dans un bécher contenant une solution conductrice, puis nous avons mesuré la différence de potentiel électrique statique entre chaque électrode de mesure et l'électrode de référence #15.

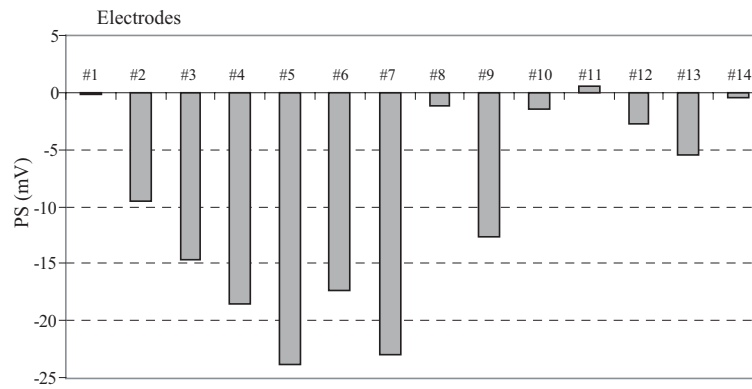


FIG. 6.4 – Polarisation intrinsèque des électrodes de mesure par rapport à l'électrode de référence #15.

Les électrodes #3, #4, #5, #6, #7 et #9 montrent des polarisations supérieures à 10 mV. Ces importantes polarisations s'expliquent par l'ancienneté des électrodes (plus de 3 ans) qui ont dérivé lentement dans le temps. En effet, sachant que leur dérive moyenne dans le temps est d'environ 0,2 mV/mois (Petiau (2000)), chaque électrode est susceptible de varier de plus de 7 mV au bout de 3 ans. Cette polarisation n'est pas gênante pour les mesures si elle reste stable tout au long des expériences (20 jours maximum). De plus, cette polarisation est enlevée aux mesures PS, soit $PS(t) - PS(t = 0)$. La figure 6.5.b montre l'évolution du signal PS en fonction du temps lors de l'expérience test pour l'ensemble des électrodes. Pour les électrodes placées au sommet de la cuve (traits pleins), l'on remarque une augmentation progressive du signal PS jusqu'à une stabilisation au bout de 4-5 jours (≈ 100 h). Les électrodes placées dans la cuve (tiretés) à 30 cm de profondeur (#1 et #14) (figure 6.3) restent stables au cours du temps. Ce qui nous permet de dire que l'électrode de référence (#15) doit rester stable au cours de l'expérience. En revanche, les électrodes moins profondes (#2, #3 et #13) enregistrent un signal PS qui diminue

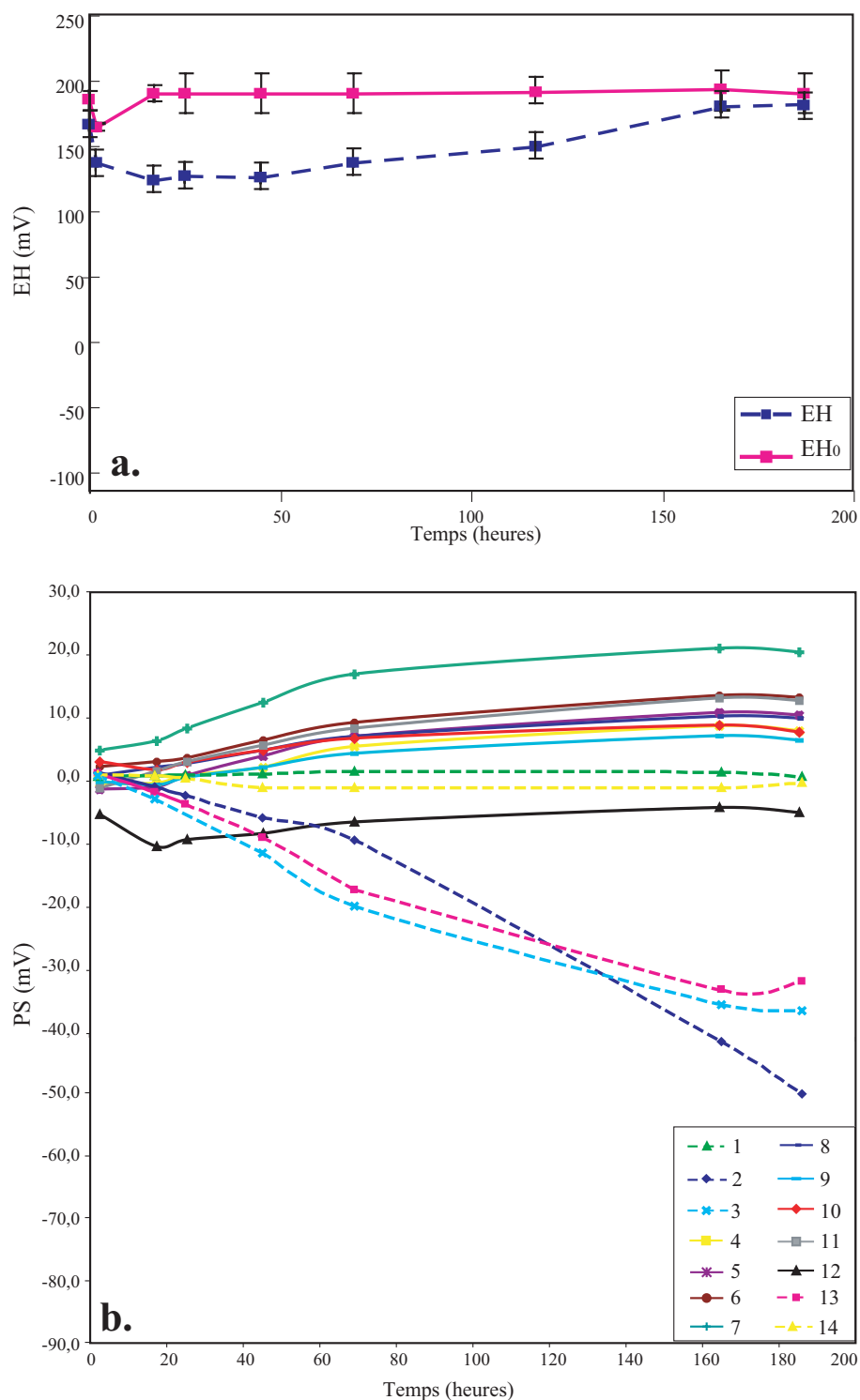


FIG. 6.5 – a. Variation du potentiel rédox et de la PS (b.) au cours du temps durant l'expérience test. L'échelle utilisée est la même que celle des expériences en présence de sédiment contaminé.

fortement, atteignant -40 mV au bout de 7 jours. De telles variations au cours du temps ne nous permettent pas d'utiliser les résultats de ces électrodes. Ainsi, seules les signaux issus des électrodes placées au sommet de la cuve seront interprétés.

L'augmentation des signaux PS enregistrés par ces électrodes peut être associée à des effets de saturation transitoire associée à l'introduction d'eau dans la cuve en tout début d'expérience pour saturer le sable. En effet, une frange de saturation se crée et génère un potentiel d'électrofiltration durant plusieurs heures. Des expériences d'infiltration, réalisées au laboratoire avec un monitoring du niveau piézométrique, ont montré une augmentation du signal PS dans les 100 premières heures avant d'atteindre le niveau stationnaire.

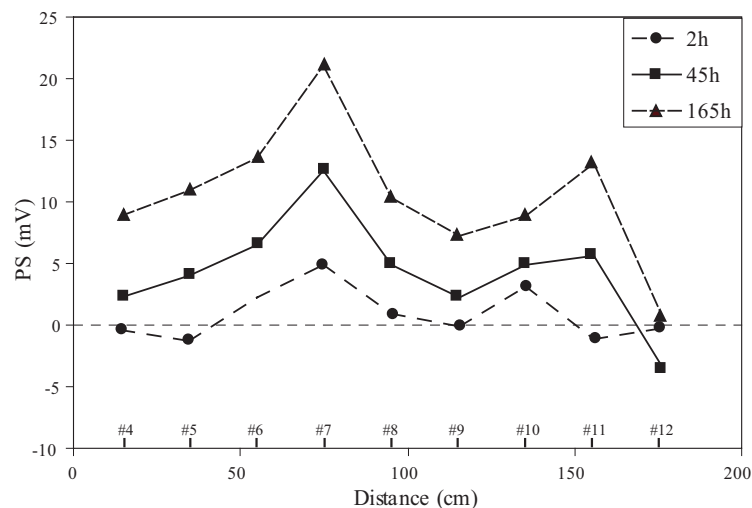


FIG. 6.6 – Profil de potentiel spontané le long de la cuve lors de l'expérience test sans contamination.

La figure 6.6 montre que les signaux PS augmentent d'environ 10 mV sur chaque électrode au cours de l'expérience test. Une légère anomalie positive est enregistrée au niveau des électrodes #7 et #11. La localisation de cette anomalie est en accord avec les points d'injection d'eau dans la cuve pour saturer le sable.

Lors des expériences en présence de bactéries, nous verrons que les signaux PS varient rapidement dans les 100 premières heures, mais de façon inverse (diminution du signal). Ainsi, les électrodes mesurent deux effets : un signal associé à la phase d'infiltration et un signal associé à l'effet électro-rédox. Lors des expériences avec les bactéries, nous avons donc retranché les signaux PS du signal associé à l'infiltration. Pour cela, pour chaque électrode, nous avons interpolé le signal PS de l'expérience test en fonction du temps au

moyen de l'équation exponentielle suivante :

$$PS = m_1 \times (1 - e^{-t/m_2}) + m_3 \quad (6.3)$$

avec t le temps et m_1, m_2, m_3 les paramètres à optimiser, propres à chaque électrode. Les résultats de l'interpolation sont représentés sur la figure 6.7.

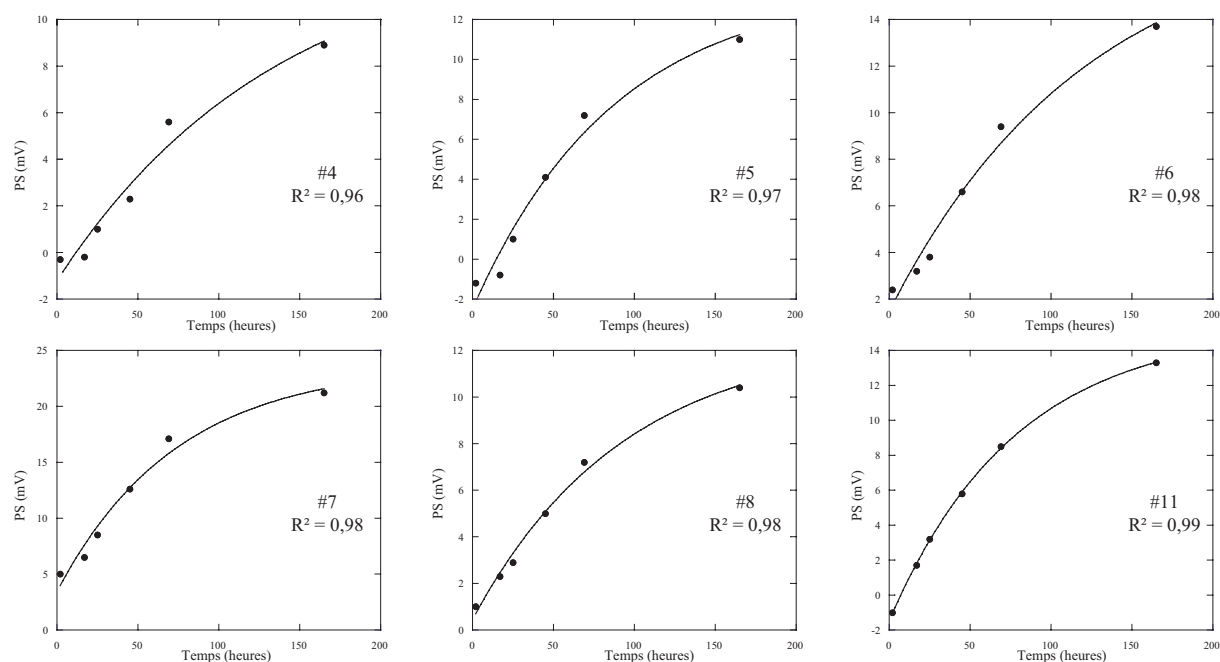


FIG. 6.7 – Interpolation des mesures PS avec l'équation 6.3 au cours du temps durant l'expérience test sans contamination.

6.3.2.2 Les mesures rédox

Nous avons également mesuré la polarisation propre des électrodes de mesure du potentiel rédox. Une différence d'environ 15 mV a été observée entre les deux électrodes. La figure 6.5.a, qui représente la variation du potentiel rédox au cours de l'expérience test, montre une légère différence dans les 100 premières heures de l'expérience, certainement liée à la stabilisation de l'électrode dans le milieu. Mais cette différence reste relativement faible (≈ 60 mV), par rapport aux variations de potentiel rédox qui vont être mesurées en présence de bactéries (section suivante).

6.3.3 Résultats expérimentaux

La cuve a tout d'abord été remplie d'eau, puis de sable, en laissant un espace libre pour introduire le sédiment avec les bactéries réactivées (c.f. 6.2.4.2). Une fois le sédiment délicatement placé dans la cuve de façon à obtenir une zone plus ou moins confinée, du sable a été rajouté au sommet du sédiment. Les électrodes de #4 à #12 ont ensuite été installées au sommet de la cuve. La zone contaminée contenant les bactéries est localisée sous l'électrode #6 (figure 6.8).

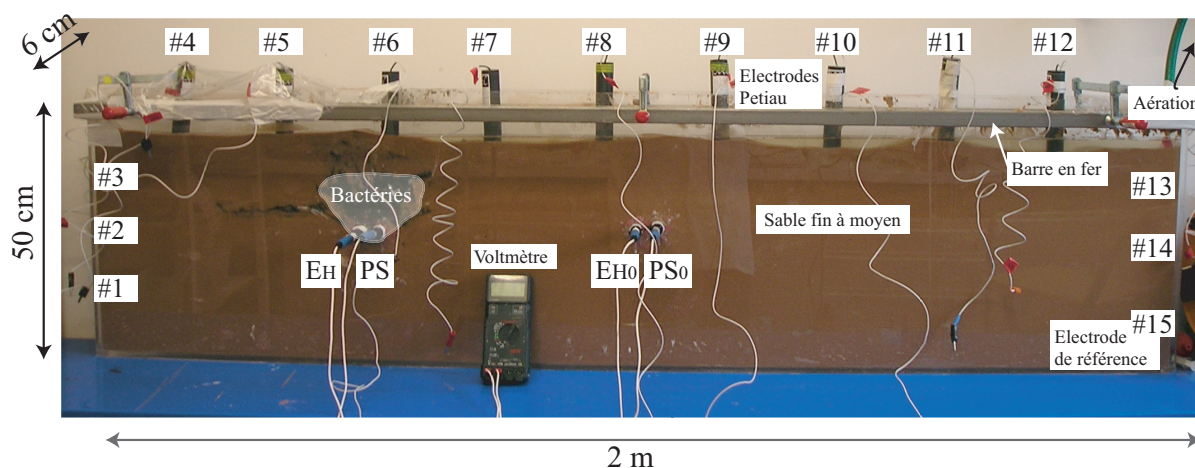


FIG. 6.8 – Vue d'ensemble du dispositif expérimental composé d'une cuve en Plexiglas, de 15 électrodes Petiau, d'un voltmètre, de deux électrodes Ag/AgCl₂ (résultats non-interprétables car mesures trop instables) et de deux électrodes de mesures du potentiel redox.

Le sommet de la cuve a été recouvert d'un papier film transparent pour confiner le dispositif et limiter l'introduction d'oxygène. Une aération est assurée sur la partie droite de la cuve pour permettre aux gaz de s'échapper. La figure 6.8 montre la cuve en Plexiglas contenant le sable saturé ainsi que la zone de sédiment avec les bactéries. Nous avons réalisé deux expériences. Durant la première expérience, nous avons rencontré des problèmes techniques liés à une fuite d'eau au niveau des trous des électrodes redox. Ces fuites ayant entraîné une diminution de la quantité d'eau dans la cuve, nous avons dû réinjecter de l'eau au cours de l'expérience. Durant la seconde expérience, aucune fuite d'eau n'a été observée.

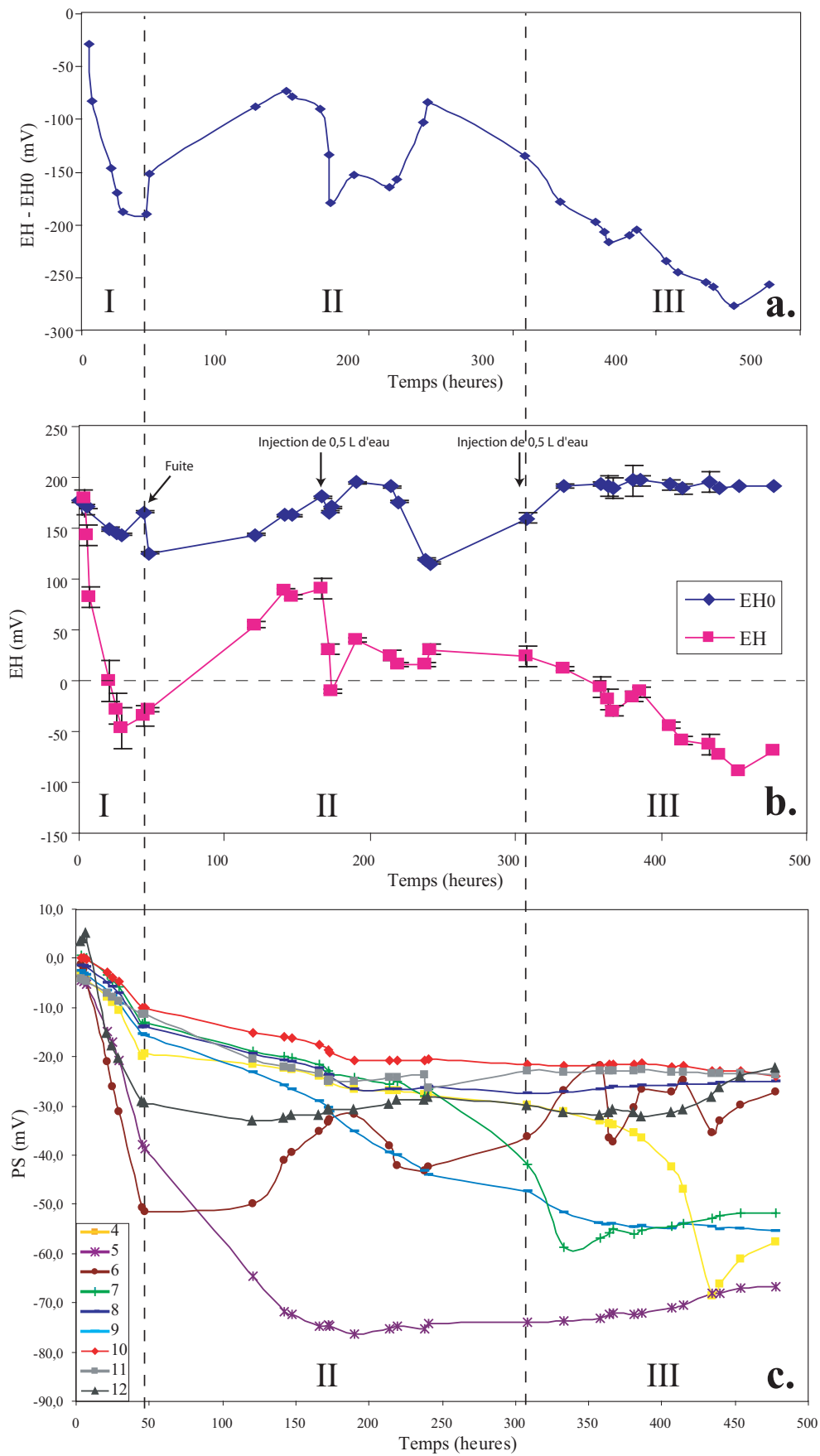


FIG. 6.9 – Expérience 1 avec le sable contaminée. a. Différence de potentiel rédox entre le sédiment (E_H) et le sable (E_{H0}). b. Variation des potentiels rédox et (c.) de la PS réduite au temps $t = 0$.

6.3.3.1 Expérience 1

La première expérience a été maintenue durant 20 jours. La figure 6.9 présente l'évolution des potentiels rédox (a.) et des signaux PS (b.) au cours de l'expérience. Pour faciliter l'interprétation de ces résultats, nous avons dissocié trois phases :

Phase I

Durant les trois premiers jours de l'expérience, le potentiel rédox de la zone contaminée (E_H) diminue fortement, passant de ≈ 180 mV à ≈ -50 mV. Le potentiel rédox du sable propre diminue également, mais seulement de quelques millivolts (figure 6.9.b). De même, toutes les électrodes PS enregistrent une forte diminution du signal électrique (figure 6.9.c). Les signaux PS représentés sur cette figure sont corrigés de l'effet d'infiltration (figure 6.5). Cette forte décroissance des signaux PS est donc certainement due à la présence du sédiment et des bactéries.

Phase II

Au troisième jour, des fuites d'eau ont été observées au niveau des électrodes de potentiel rédox. Cette fuite a favorisé l'introduction d'oxygène dans le sédiment et a par conséquent induit une augmentation des potentiels rédox (figure 6.9.a et b.). Pour compenser la quantité d'eau perdue lors de la fuite, nous avons réintroduit 0,5 L d'eau sur le sommet de la cuve aux temps $t = 192$ h et $t = 308$ h. Étant donné ces problèmes techniques, les résultats de la phase II ne seront pas interprétés.

Phase III

Après la dernière injection d'eau ($t = 308$ h), le potentiel rédox dans le sable propre se stabilise autours de $E_{H0} \approx +190$ mV alors que celui dans le sédiment diminue progressivement jusqu'à revenir à la valeur de la fin de la phase I ($E_H \approx -50$ mV). Les mesures PS en fin d'expérience semblent relativement stables, sauf les électrodes #4 et #6 qui mesurent un signal très irrégulier. Lors du démontage du dispositif expérimental, nous avons remarqué que le bois poreux de l'électrode #6, située juste à l'aplomb de la zone sédimentaire contenant les bactéries, présentait un important dépôt grisâtre lié à la dégradation du bois par les bactéries. Les mesures PS relatives à cette électrode sont donc biaisées en fin d'expérience et ne peuvent pas être prises en compte lors de l'interprétation.

Seule la partie I, qui montre des résultats cohérents, sera interprétée (figure 6.10).

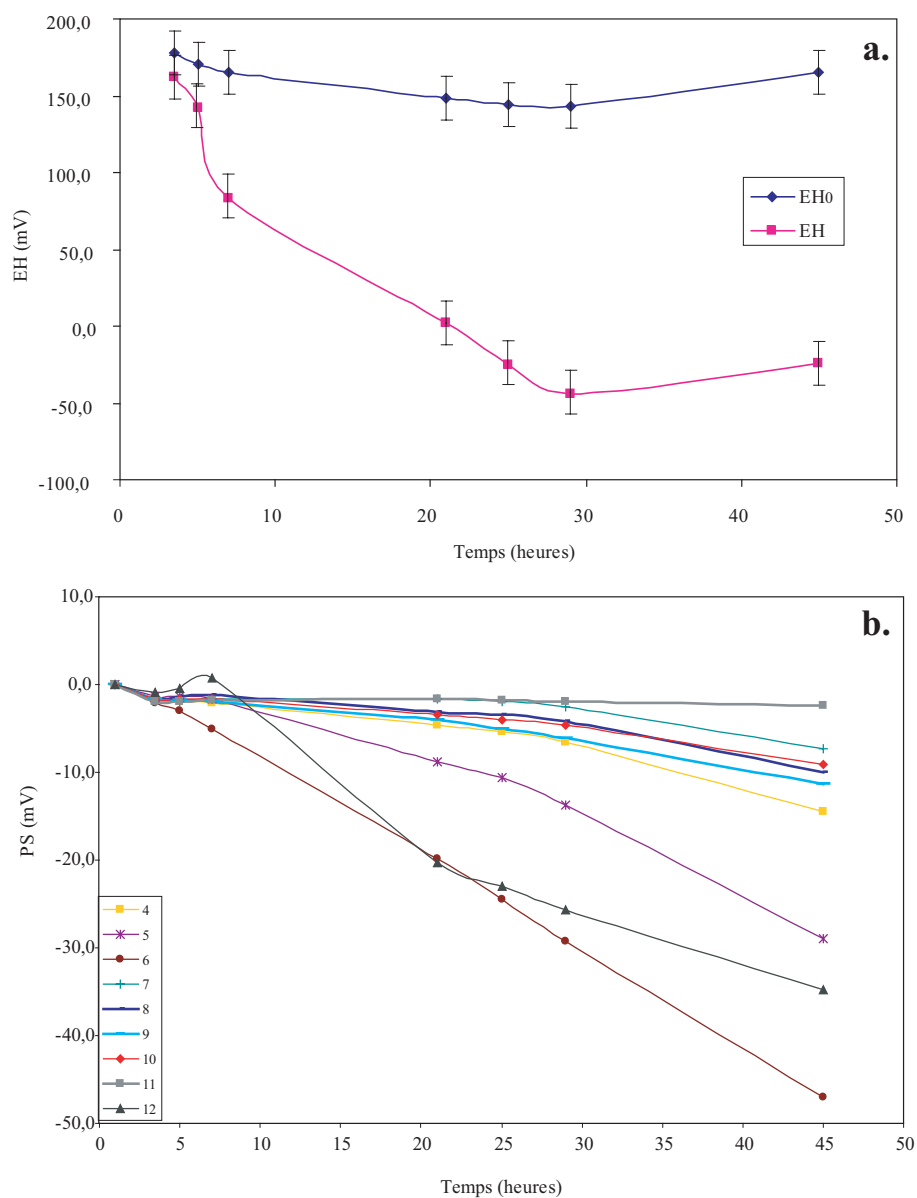


FIG. 6.10 – 50 premières heures de l'expérience 1 avec les bactéries. a. Variation du potentiel rédox du sédiment (E_H) et du sable (E_{H0}). b. Variation de la PS réduite au temps $t = 0$ sur l'ensemble des électrodes.

La figure 6.11.a représente la distribution de la PS le long de la cuve pour différents temps en début d'expérience (de 21 h à 45 h). Une anomalie négative au niveau de l'électrode #6 située à l'aplomb du sédiment est clairement visible. Au temps $t = 25$ h, cette anomalie est de l'ordre de -20 mV, puis l'amplitude augmente avec le temps pour atteindre -50 mV après 45 h. De plus, on remarque que cette anomalie a tendance à s'élargir avec le temps avec des signaux PS de plus en plus négatifs pour les électrodes placées à proximité de la zone réduite. L'amplitude de l'ensemble des signaux augmente également au cours du temps.

En fin d'expérience sur la figure 6.11.b, le point correspondant à l'électrode #6 n'est pas présenté car les bactéries ont oxydé l'embout en bois de l'électrode. Cette figure montre que dans les 100 dernières heures de l'expérience, les signaux PS varient peu, suggérant un état stable du système. Seul l'électrode #4 montre une variation importante, diminuant de plus de 20 mV. L'anomalie PS négative reste tout de même visible et élevée (≈ -70 mV), centrée au niveau de la zone contaminée. L'électrode #9 qui mesure un signal PS d'amplitude élevée semble présenter un problème de dérive. Ces résultats sont en accord avec les mesures PS de terrain reportées dans la littérature : Weigel (1989), Hämmann et al. (1997) et Nyquist & Corry (2002) ont tous observé des anomalies de l'ordre de -30 à -50 mV aux abords de zones contaminées.

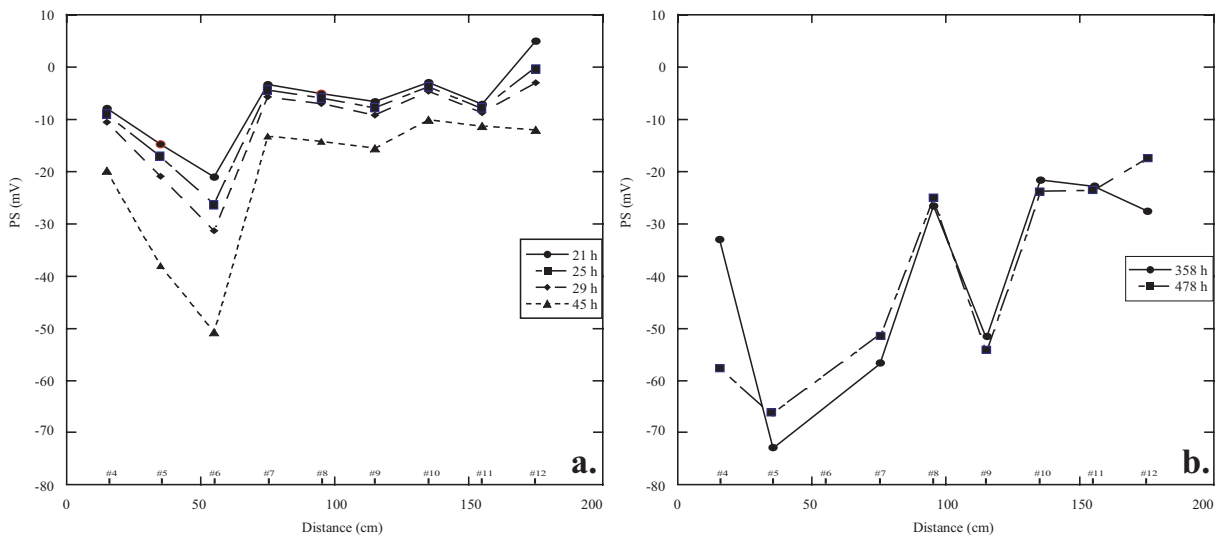


FIG. 6.11 – Profil du potentiel spontané dans la cuve à différents temps en début (a.) et fin (b.) d'expérience 1.

Sur le terrain, pour déterminer le coefficient de couplage électro-rédox défini dans

l'équation 4.9 au chapitre 4.3.5, chaque valeur du potentiel rédox mesurée dans un piézomètre doit être représentée sur un graphique en fonction de la valeur PS mesurée à l'aplomb ou à proximité de ce piézomètre (chapitre 6). S'il existe une corrélation linéaire, la pente de la droite de corrélation correspondra au coefficient de couplage électro-rédox. Dans les expériences en cuve que nous avons menées, seul le potentiel rédox sous l'électrode #6 a été mesuré. C'est donc à partir de cette électrode que nous devons étudier une éventuelle corrélation. La figure 6.12 montre une assez bonne corrélation linéaire ($R^2 = 0,81$) obtenue pour l'expérience 1. La valeur du coefficient de couplage électro-rédox est de $c'_{EH} = 0,20 \pm 0,02$.

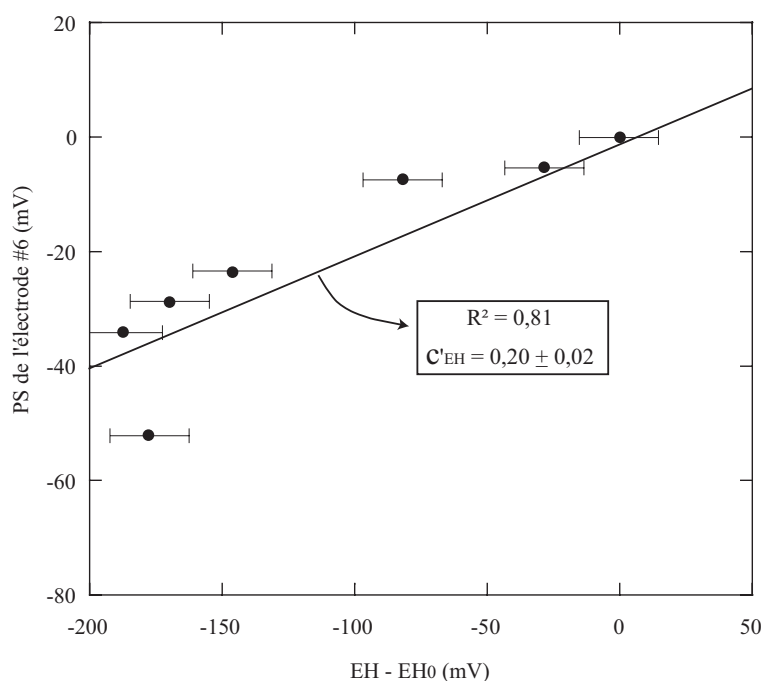


FIG. 6.12 – Potentiel spontané de l'électrode #6 en fonction de la différence de potentiel rédox au début de l'expérience 1. La pente de la régression linéaire correspond au coefficient de couplage électro-rédox c'_{EH} .

Ce résultat permet de renforcer la théorie proposée au chapitre 4.3.5 montrant au premier ordre une relation linéaire entre la PS et la différence de potentiel rédox (cf. équation 4.9).

La comparaison des signaux PS de chaque électrode en fonction de leur distance R à la source (figure 6.13) permet de définir la géométrie de la source électrique (monopôle ou dipôle).

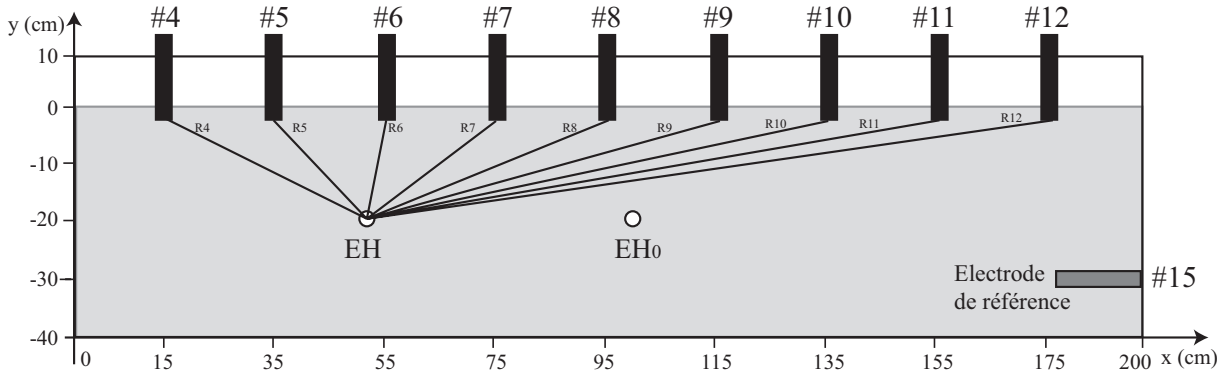


FIG. 6.13 – Schéma de la distance R_i de l'électrode de potentiel spontané numéro i par rapport à l'électrode de mesure du potentiel rédox dans le sédiment contaminé E_H .

D'après la théorie du potentiel (Sobolev (1989)), les potentiels d'un monopôle et d'un dipôle sont définis de la façon suivante :

$$I_1 = \iint_S f_1(r) G(r) dS \quad \text{et} \quad I_2 = \iint_S \nabla G(r) f_2(r) dS, \quad (6.4)$$

avec $G(r, r')$ la fonction de Green, r la distance entre le point source et le point d'observation et dS l'élément de surface. L'intégrale I_1 est appelée le potentiel d'un monopôle avec $f_1(S)$ sa densité source. L'intégrale I_2 est appelée le potentiel d'un dipôle avec $f_2(S)$ sa densité source. En 2D et en l'absence de topographie, la fonction de Green s'écrit :

$$G(r) = \frac{1}{\pi} \ln(r) \quad (6.5)$$

Ainsi, en 2D le potentiel d'un monopôle dépend du logarithme de la distance à la source, alors que celui d'un dipôle dépend de l'inverse de la distance à la source (i.e. dérivée de la fonction de Green).

La figure 6.14 montre que les signaux PS sont davantage corrélés avec l'inverse de la distance à la source qu'avec le logarithme. Ainsi, comme la cuve est en configuration 2D et que le potentiel électrique est corrélé avec l'inverse de la distance à la source, alors la source électro-rédox semble être de nature dipolaire. Ce résultat expérimental est en accord avec la théorie de (bio)-géobatterie proposée au chapitre 4.3.5 qui suggère que la surface des biofilms se comporte comme une juxtaposition de dipôles.

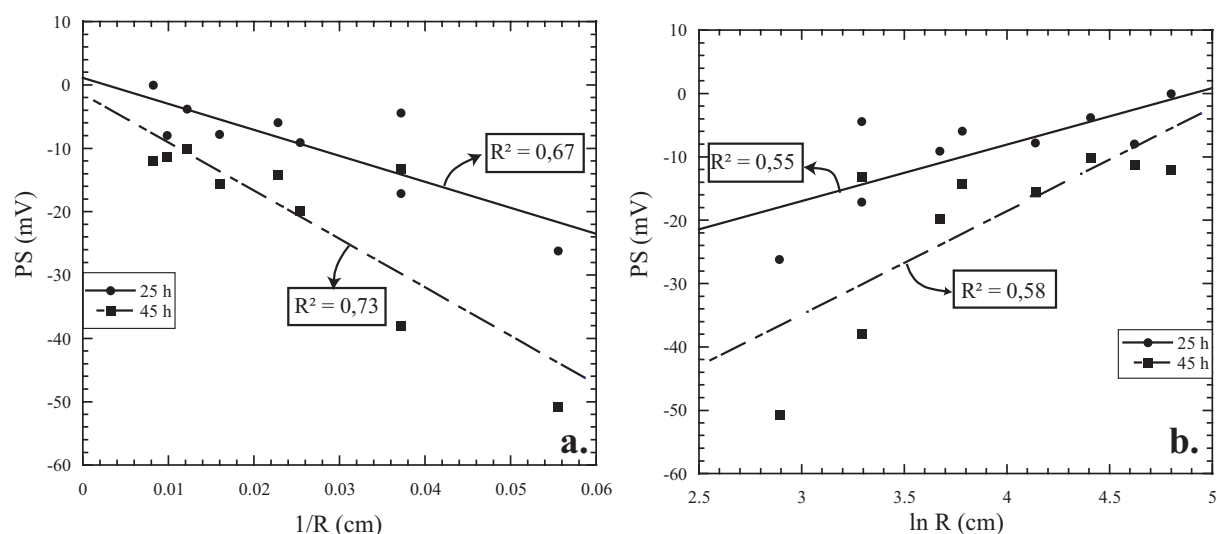


FIG. 6.14 – Potentiel spontané en fonction de l'inverse (a.) et du logarithme (b.) de la distance R à la source au cours de l'expérience 1.

6.3.3.2 Expérience 2

La deuxième expérience a été conduite de façon similaire à la première en s'assurant d'une bonne étanchéité des trous pour les électrodes rédox. Entre les deux expériences, la partie du sable contenant du sédiment contaminé été enlevée ainsi que toutes les électrodes (PS et rédox).

Pour des raisons non-déterminées, les mesures du potentiel rédox se sont avérées très instables. Lors de la mesure, les valeurs de potentiel rédox ont diminué progressivement jusqu'à atteindre un minimum transitoire au bout de 10-15 min avant de ré-augmenter. Cette valeur minimale a été choisie comme mesure et nous avons estimé l'erreur à environ ± 20 mV. Timm & Möller (2001) ont également rencontré la même difficulté pour leurs mesures de potentiel rédox, l'équilibre transitoire étant atteint au bout de 10 min.

Comme pour l'expérience 1, les résultats présentés sur la figure 6.15 ont été séparés en quatre phases.

Phase I

Le potentiel rédox dans le sédiment (E_H) diminue de façon régulière dans les 150 premières heures passant de +160 mV en début d'expérience à $\approx +60$ mV au bout de 150 h. Remarquons que cette diminution est moins marquée que dans l'expérience 1 où le potentiel rédox dans le sédiment chutait de 200 mV en moins de 50 h (figure 6.10.b). Le

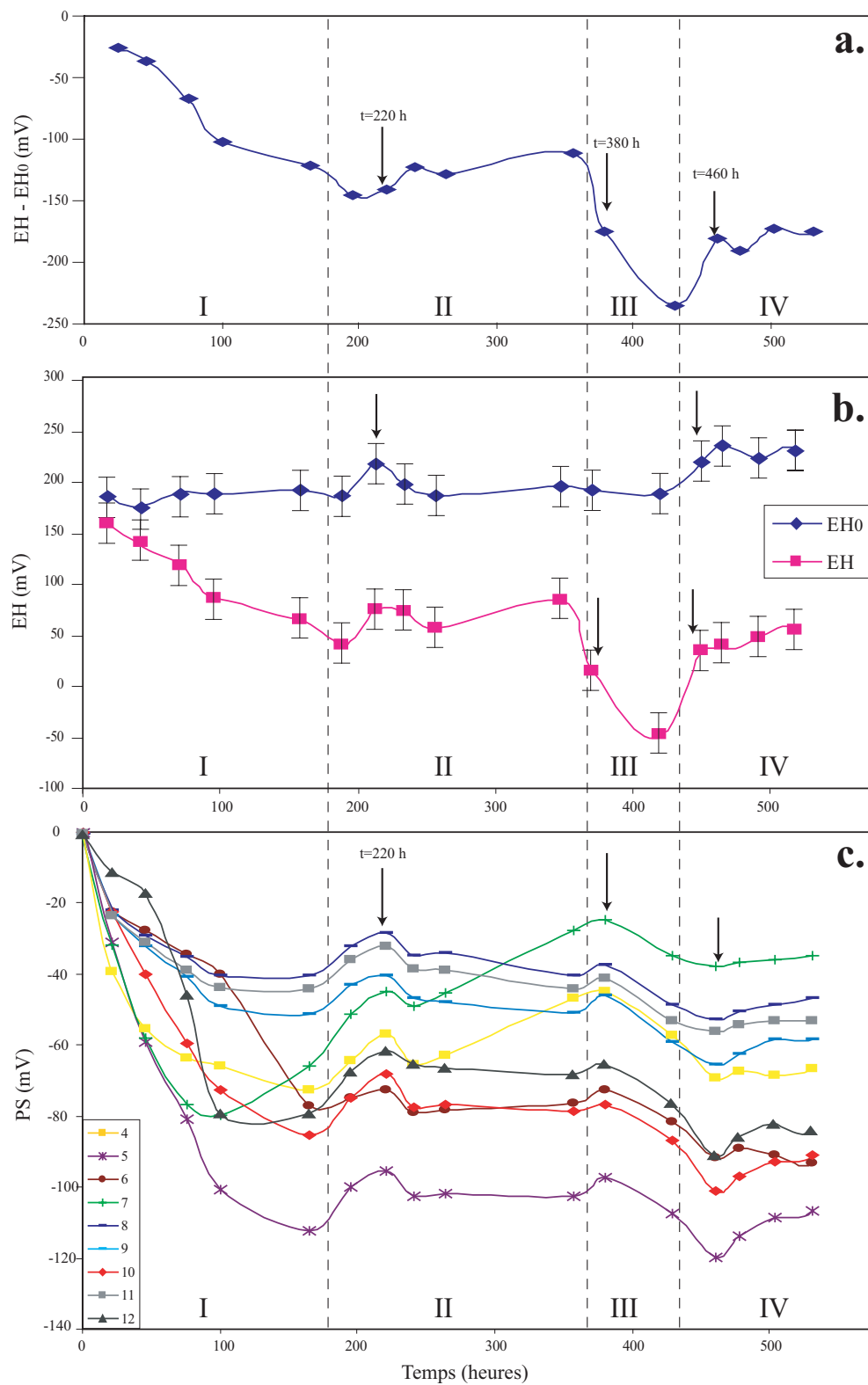


FIG. 6.15 – Expérience 2 en présence de bactéries. a. Différence de potentiel rédox entre le sédiment (E_H) et le sable (E_{H0}). Variation du potentiel rédox (b.) et de la PS réduite à $t = 0$ (c.).

potentiel rédox mesuré dans le sable propre (E_{H0}) reste constant autour de +190 mV. Comme dans l'expérience 1, cette diminution du potentiel rédox est corrélée avec une chute des valeurs PS sur toutes les électrodes de mesure. L'amplitude des signaux est ici plus importante que dans l'expérience 1, atteignant plus de -100 mV pour l'électrode #5. Cette partie de l'expérience a donc été interprétée.

Phase II

Dans cette phase, les potentiels rédox dans le sédiment contaminé (E_H) et dans le sable propre (E_{H0}) sont relativement stables autour de $\approx +60$ mV et +190 mV respectivement. En début de phase II, toutes les électrodes PS enregistrent une augmentation du signal électrique, puis une chute marque le profil par une anomalie en forme de bosse au temps $t = 220$ h. Cette anomalie n'est pas associée à une erreur instrumentale ou de lecture car elle est enregistrée sur toutes les électrodes. De plus, elle est corrélée avec une légère augmentation des potentiels rédox.

Phase III

La phase III est marquée par une brusque chute du potentiel rédox dans le sédiment contaminé (E_H) de +80 mV à -50 mV. A cette chute correspond une diminution de la PS enregistrée sur l'ensemble des électrodes.

Phase IV

Durant la dernière phase, les potentiels rédox augmentent progressivement ainsi que l'ensemble des signaux PS.

Comme pour l'expérience 1, nous avons représenté le potentiel spontané le long de la cuve à différents temps au début de l'expérience (figure 6.16). Dans les 100 premières heures de l'expérience (figure 6.16.a), une légère anomalie PS est visible au niveau des électrodes #4, #5 et #7 avec des signaux de l'ordre de -30 à -40 mV au temps $t = 22$ h et de -60 à -80 mV au temps $t = 76$ h. Au cours de l'expérience, l'anomalie associée à la zone contenant les bactéries est de plus en plus marquée. En fin d'expérience (figure 6.16.b), l'électrode #5 enregistre un signal PS supérieur à -100 mV (figure 6.16.b). Les électrodes #10 et #12 enregistrent également un signal élevé de -70 à -80 mV. Il est possible qu'au cours de l'expérience certaines électrodes aient dérivé. Il eut sans doute été préférable d'utiliser une seule électrode mobile plutôt que de laisser les électrodes sur le sable durant toute l'expérience. Ceci aurait peut être permis d'éviter la dérive des électrodes.

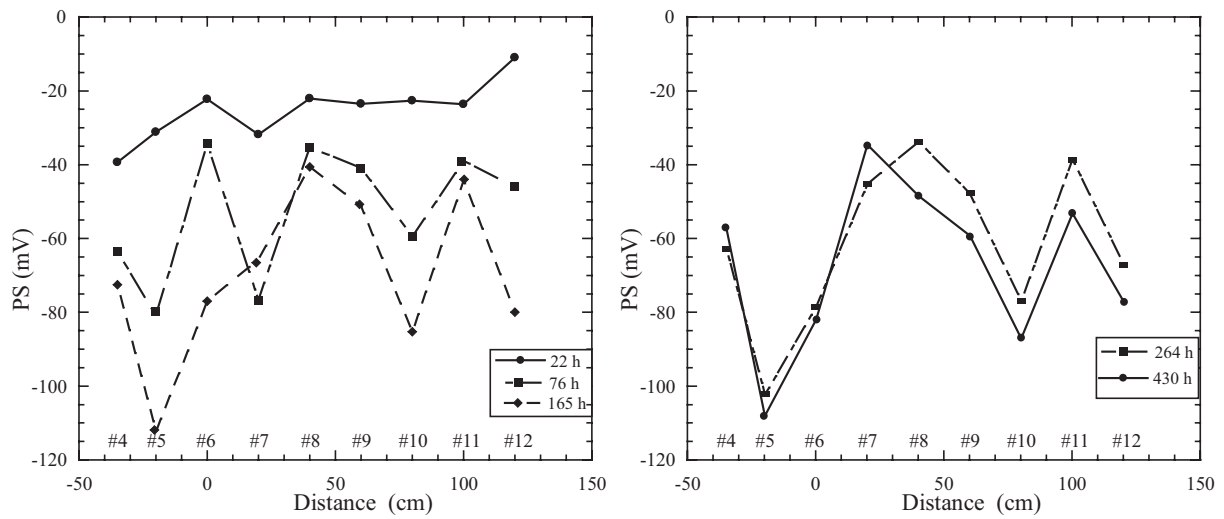


FIG. 6.16 – Profil du potentiel spontané dans la cuve à différents temps au début de l'expérience 2.

Comme pour l'expérience 1, nous avons représenté le potentiel spontané enregistré par l'électrode #6 placée à l'aplomb de la mesure du potentiel rédox dans le sédiment, en fonction de la différence de potentiel rédox (figure 6.17).

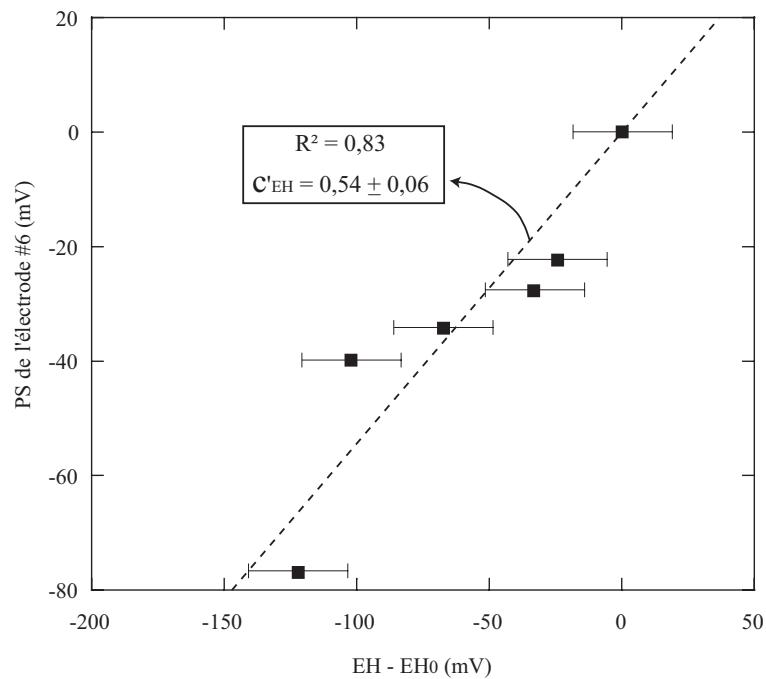


FIG. 6.17 – Potentiel spontané de l'électrode #6 en fonction de la différence de potentiel rédox au début de l'expérience 2. Le coefficient directeur de la régression linéaire correspond au paramètre C'_{EH} .

La régression linéaire obtenue est assez bonne ($R^2 = 0,83$) avec un coefficient directeur,

dit coefficient de couplage électro-rédox, $c'_{EH} = 0,54 \pm 0,06$. Cette valeur est plus élevée que celle obtenue dans l'expérience 1 ($c'_{EH} = 0,20$), mais elle reste du même ordre de grandeur.

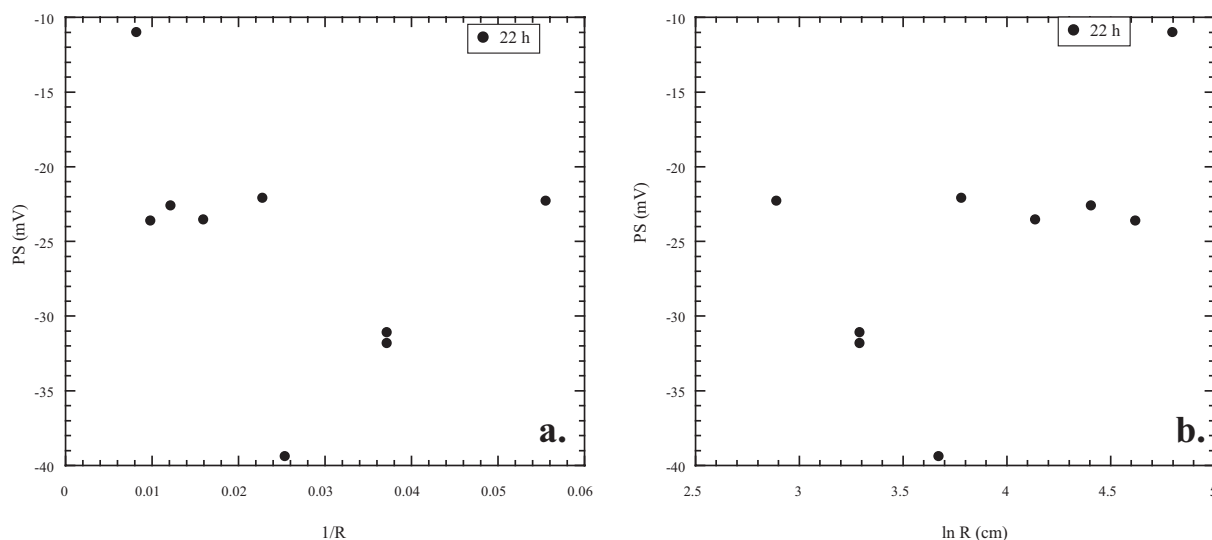


FIG. 6.18 – Potentiel spontané en fonction de l'inverse (a.) et du logarithme (b.) de la distance R à la source au cours de l'expérience 2.

Enfin, les signaux PS ont été représentés en fonction du logarithme et de l'inverse de la distance à la source au temps $t = 22$ h (figure 6.18), mais aucune corrélation n'est visible.

Dans l'expérience 2, la zone contenant le sédiment contaminé était plus large, donc moins confinée que celle dans l'expérience 1, s'étalant de l'électrode #5 à #7. Ainsi, l'anomalie PS le long de la cuve est moins marquée. De plus, au cours de l'expérience 1, la zone contenant le sédiment et les bactéries a diffusé dans le sable au fond de la cuve. Ainsi, lors de l'expérience 2, le sable n'était pas totalement propre. Ceci pourrait expliquer l'amplitude de certains signaux PS sur les électrodes #10 et #12.

6.4 Conclusion des expériences

Plusieurs problèmes ont été rencontrés au cours de ces expériences. Certaines des électrodes Petiau ont dérivé durant l'expérience, tandis que d'autres ont eu leur bois poreux détérioré par les bactéries (électrode #6). Maineult (2004), qui a effectué des expériences en cuve, s'est rendu compte que les électrodes Petiau ont tendance à relarguer

du sel dans le milieu. Ce problème ne concerne que les électrodes neuves dont l'embout poreux n'est pas totalement étanche. Nous n'avons pas rencontré ce problème durant nos expériences du fait de l'ancienneté des électrodes utilisées (3 ans).

Les mesures de potentiel rédox se sont également avérées délicates, les mesures pouvant prendre plus de 10 min avant d'atteindre l'équilibre transitoire. Les problèmes liés aux fuites d'eau dans la cuve ont également fortement perturbé les mesures.

Ainsi, seul le début des expériences a pu être utilisé pour l'interprétation des résultats. Cette interprétation montre une relation linéaire entre le potentiel spontané mesuré à l'aplomb de la zone contaminée (électrode #6) et la différence de potentiel rédox. Le coefficient directeur de cette corrélation est positif et vaut environ 0,36. Nous appelons ce coefficient, le coefficient de couplage électro-rédox. Pour obtenir une valeur de ce coefficient uniforme sur l'ensemble de la cuve, le potentiel rédox aurait dû être mesuré sous chacune des électrodes. Ainsi, la comparaison de chaque couple PS/EH sur un graphique aurait permis de définir la valeur exacte du coefficient de couplage électro-rédox.

Seul le potentiel rédox a été mesuré au cours des expériences. Afin de mieux comprendre le rôle joué par les bactéries dans la génération d'un champ électrique, il aurait été intéressant de mesurer des paramètres physico-chimiques tels que la conductivité du fluide, le pH, les concentrations en oxygènes dissous, en fer et sulfates, ainsi que les concentrations en dioxyde de carbone qui sont un bon indicateur de la biodégradation. Un dénombrement de la population microbienne permettrait également de connaître l'évolution des bactéries et de comparer celles-ci aux signaux PS. Lorraine Wolf et Stephanie Park, du Département de Géologie de l'Université d'Auburn aux USA, sont actuellement en train de mener de telles expériences (Park et al. (2003)).

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse a cherché à améliorer la compréhension des signaux de potentiel spontané associés aux circulations hydriques dans le sous-sol et aux panaches de contamination. Nous avons tenté de généraliser la théorie en introduisant le concept de gradient de potentiel chimique comme force électromotrice du signal de potentiel spontané. Nous avons également montré de façon théorique l'influence des contrastes de résistivité électrique sur l'amplitude des signaux de potentiel spontané. Concernant l'inversion des signaux associés à l'électrofiltration, nous avons développé deux nouvelles méthodes, appelées méthodes électrographiques, qui déterminent la géométrie des circulations hydriques dans le sous-sol (i.e. niveau piézométrique) à partir des mesures de potentiel spontané effectuées à la surface du sol. Dans le but de caractériser à la fois la géométrie et la dynamique des écoulements souterrains (i.e. paramètres hydrauliques), un important travail reste à faire concernant, notamment, la prise en compte des hétérogénéités de résistivité électrique dans l'inversion des sources électriques, ainsi que l'extension en trois dimensions du problème.

Plus particulièrement, le plus gros travail de cette thèse a concerné la mise en évidence et la compréhension du phénomène électro-rédox rencontré sur les sites contaminés. Pour expliquer le lien entre l'existence d'anomalies de potentiel électrique mesurées à la surface du sol et les variations chimiques d'un aquifère contaminé, nous avons développé un modèle de (bio)-géobatterie. Dans ce modèle, les bactéries qui participent à la dégradation de la matière organique jouent un rôle majeur. Localisées sous forme de biofilms en bordure du panache de contamination, où les quantités de nutriments et d'oxygène sont suffisantes pour leur développement, les bactéries permettent le transfert des électrons entre les zones réduites et oxydées du panache. Le courant électrique qui résulte de ce transfert d'électrons est à l'origine des anomalies de potentiel spontané mesurées à la surface du sol.

Au cours de cette thèse, nous avons montré que la densité de courant source de ce signal électrique est fonction des gradients de potentiel chimique des électrons, et par conséquent, des gradients de potentiel rédox. En s'appuyant sur la théorie de l'électrofiltration, nous avons établi une expression du premier ordre reliant linéairement le potentiel spontané aux variations de potentiel rédox, *via* un coefficient que nous appelons coefficient de couplage électro-rédox.

L'application de la méthode de potentiel spontané sur le site contaminé par des ordures ménagères d'Entressen a permis de mettre en évidence ce couplage. Nous avons montré que l'amplitude du signal de potentiel spontané, corrigé de l'électrofiltration (i.e. écoulement de l'eau), correspond à la moitié des valeurs de potentiel rédox mesurées dans les piézomètres de contrôle. Les résultats sont moins concluants concernant l'étude du site de Trecate en Italie contaminé par des hydrocarbures dans la zone vadose. Les forts contrastes de résistivité électrique associés aux lentilles d'hydrocarbures peuvent expliquer la complexité des signaux de potentiel électrique mesurés sur ce site. De plus, il est possible que les propriétés électriques des polluants organiques jouent également un rôle dans le modèle de (bio)-géobatterie. Pour confirmer cette hypothèse, la méthode de potentiel spontané devra être appliquée sur plusieurs sites contaminés par des polluants d'origine différente (déchets ménagers, industriels, chimiques, pétroliers).

Les expériences menées en laboratoire, dans une cuve remplie de sable contenant une zone enrichie en bactéries sulfato-réductrices, montrent également une relation linéaire entre le potentiel spontané mesuré au sommet de la cuve et les variations de potentiel rédox mesurées dans la cuve. Les coefficients de couplage électro-rédox déterminés au cours de ces expériences sont du même ordre de grandeur que ceux observés sur le terrain (entre 0,2 et 0,54). Mais ces résultats restent préliminaires et des études plus complètes sont nécessaires pour déterminer précisément les valeurs de ce coefficient de couplage électro-rédox.

Ce travail de thèse laisse apparaître plusieurs améliorations et perspectives possibles. Sur le plan expérimental, afin de s'assurer du rôle joué par les bactéries dans la génération du potentiel spontané, il serait intéressant d'effectuer en cuve le monitoring électrique d'une zone contaminée uniquement chimiquement (sans bactéries) et d'une zone contaminée uniquement par des bactéries. Si les biofilms permettent effectivement le transfert

d'électrons, les signaux électriques mesurés dans l'expérience en présence de bactéries devraient être plus élevés que dans l'expérience sans bactéries.

Pour s'assurer de la dégradation de la matière organique par les bactéries et du développement d'une zone réduite, la connaissance de paramètres bio-physico-chimiques s'impose. Ainsi, en complément aux mesures de potentiel rédox, des mesures en continu de la conductivité du fluide, du pH, de la température et des concentrations en fer et manganèse, par exemple, permettraient de mieux contrôler l'évolution de la zone contaminée. Ces paramètres pourraient également être comparés avec les mesures de potentiel spontané. Des mesures de la concentration en dioxyde de carbone ainsi que le dénombrement de la population microbienne permettraient d'estimer le développement des bactéries.

De plus, si les bactéries se comportent comme des conducteurs électroniques, leur réponse électrique dans le domaine fréquentiel devrait se traduire par une forte conductivité électrique et un fort déphasage. Pour confirmer cette hypothèse, un monitoring géoélectrique complet (potentiel spontané, résistivité électrique et polarisation provoquée) d'expériences en laboratoire en présence de bactéries pourrait être envisagé.

Bien que l'on ait contribué à comprendre la théorie sous-jacente au phénomène électro-rédox d'un point de vue à la fois théorique, de terrain et de laboratoire, un important travail reste à faire pour permettre l'inversion des signaux de potentiel spontané. Cette inversion permettra de déterminer la géométrie et l'intensité des densités sources de courant électrique dans le sous-sol. Ainsi, la distribution de potentiel rédox dans l'aquifère contaminé pourra être déduit des mesures de potentiel spontané effectuées à la surface du sol.

Les méthodes géoélectriques (potentiel spontané, résistivité électrique et polarisation provoquée) peuvent être utilisées comme outils de diagnostic de sites contaminés pour optimiser l'implantation de piézomètres de contrôle. Mais l'enjeu de ces méthodes est primordial, car si l'hypothèse de conduction électronique des biofilms est vérifiée, les méthodes géoélectriques pourront alors devenir des techniques rapides et économiques, capables de caractériser, de façon non-intrusive, la dynamique bio-physico-chimique d'un panache de contamination. Elles pourront, par exemple, être utilisées lors de programmes de biodégradation (bio-venting, phytoremédiation, atténuation naturelle) pour suivre en

continu l'évolution de la dégradation des contaminants.

Bibliographie

- Aal, G. Z., Atekwana, E. A., Slater, L. D., & Atekwana, E. A. (2004). Effect of different phases of diesel biodegradation on low frequency electrical properties of unconsolidated sediments. *Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems*, Colorado Springs, Environmental and Engineering Geophysical Society.
- Amogawa, M. K. (2003). Solid state, electro-kinetic mechanisms. *EMSEV Workshop for initiating seismic and volcanic EM monitoring in Asian Countries*, 13-16 January 2003 (Manila).
- Antraygues, P. & Aubert, M. (1993). Self potential generated by two phase flow in a porous medium : experimental study and volcanological application. *Journal of Geophysical Research*, 98(B12), 22273–22281.
- Archie, G. E. (1942). The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Amer. Inst. Min. Metallurg. Petr. Eng.*, 146, 54–62.
- Aristodemou, E. & Thomas-Betts, A. (2000). DC resistivity and induced polarisation investigations at a waste disposal site and its environments. *Journal of Applied Geophysics*, 44, 275–302.
- Atekwana, E., Atekwana, E. A., Legall, F. D., Krishnamurthy, R. V., & Sauck, W. A. (2004). Relationship between biodegradation and bulk electrical conductivity. *Symposium of the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problem*, Colorado Springs, Environmental and Engineering Geophysical Society.
- Atekwana, E. A., Sauck, W. A., & Werekema, D. D. (2000). Investigations of geoelectrical signatures at a hydrocarbon contaminated site. *Journal of Applied Geophysics*, 44, 167–180.
- Aubert, M. & Atangana, Q. Y. (1996). Self-potential method in hydrogeology exploration of volcanic areas. *Ground Water*, 34, 1010–1016.
- Aubert, M., Dana, I. N., & Gourgaud, A. (2000). Internal structure of the Merapi summit from self-potential measurements. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 100, 337–343.
- Aubert, M., P. Antraygues, & Soler, E. (1993). Interprétation des mesures de polarisation spontanée (PS) en hydrogéologie des terrains volcaniques. hypothèses sur l'existence d'écoulements préférentiels sur le flanc Sud du Piton de la Fournaise (île de la Réunion). *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 164, 17–25.
- Béhaegel, M., Gourry, J.-C., & Girard, J.-F. (2004). Geophysical measurements on an ancient coking plant contaminated by tar. *EGU 1st General Assembly, Nice, 25–30 April*, Poster HS17-1FR2P-0110(EGU04-A-01783).
- Benson, A. K., Payne, K. L., & Stubben, M. A. (1997). Mapping groundwater contamination using DC resistivity and VLF geophysical methods-a case study. *Geophysics*, 62(1), 80–86.
- Bernabé, Y., Mok, U., Mainault, A., & Evans, B. (2003). Laboratory measurements of electrical potential in rock during high-temperature water flow and chemical reactions. *Geothermics*, 32, 297–310.
- Bigalke, J. & Grabner, E. W. (1997). The Geobattery model : a contribution to large scale electrochemistry. *Electrochimica Acta*, 42(23–24), 3443–3452.
- Birch, F. S. (1993). Testing Fournier's method for finding water table from self-potential. *Ground Water*, 31(1), 50–56.
- Birch, F. S. (1998). Imaging the water table by filtering self-potential profiles. *Ground Water*, 36(5), 779–782.
- Bjerg, P. L., Rügge, K., Pedersen, J. K., & Christensen, T. H. (1995). Distribution of redox sensitive groundwater quality parameters downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark). *Environmental Science and Technology*, 29, 1387–1394.
- Bogoslovsky, V. V. & Ogilvy, A. A. (1973). Deformations of natural electric fields near drainage structures. *Geophysical Prospecting*, 21, 716–723.

- Bond, D. R., Holmes, D. E., Tender, L. M., & Lovley, D. R. (2002). Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments. *Science*, 295, 483–485.
- Brandt, C. A., Becker, J. M., & Porta, A. (2002). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and terrestrial biota after a spill of crude oil in Trecate, Italy. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21, 1638–1643.
- Briggs, V., Sogade, J., Minsley, B. J., Lambert, M., Reppert, P., Coles, D., Rossabi, J., Riha, B., Shi, W., & Morgan, F. D. (2004). Mapping of TCE and PCE contaminant plumes using a 3-D induced polarization borehole data. *Symposium of the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems*, Colorado Springs, Environmental and Engineering Geophysical Society.
- Burbery, L., Cassiani, G., Andreotti, G., Ricchiuto, T., & Semple, K. T. (2004). Well test and stable isotope analysis for the determination of sulphate-reducing activity in a fast aquifer contaminated by hydrocarbons. *Environmental Pollution*, 129(2), 321–330.
- Buselli, G. & Lu, K. (2001). Groundwater contamination monitoring with multichannel electrical and electromagnetic methods. *Journal of Applied Geophysics*, 48, 11–23.
- Caceci, M. & Cacheris, W. P. (1984). Fitting curves to data. the simplex algorithm is the answer. *Byte*, 9, 340–362.
- Chambers, J. E., Loke, M. H., Ogilvy, R. D., & Meldrum, P. I. (2003). Noninvasive monitoring of DNAPL migration through a saturated porous medium using electrical impedance tomography. *Journal of Contaminant Hydrology*, 68(1–2), 1–26.
- Christensen, O. E., Cassiani, G., Diggle, P. J., Ribeiro, P., & Andreotti, G. (2004). Statistical estimation of the relative efficiency of natural attenuation mechanisms in contaminated aquifers. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, sous presse.
- Christensen, T. H., Bjerg, P. L., Banwart, S. A., Jakobsen, R., Heron, G., & Albrechtsen, H.-J. (2000). Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Contaminant Hydrology*, 45, 165–241.
- Christensen, T. H., Kjeldsen, P., Bjerg, P. L., Jensen, D. L., Christensen, J. B., Baun, A., Albrechtsen, H.-J., & Heron, G. (2001). Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, 16, 659–718.
- Chu, S. Y., Sposito, G., & Jury, W. A. (1983). The cross-coupling transport coefficient for the steady flow of heat in soil under a gradient of water content. *Soil Sci. Soc. Am.*, 47, 21–25.
- Clerc, G., Petiau, G., & Perrier, F. (1998). The Garchy 1995–1996 electrode experiment technical report.
- Colomb, E. & Roux, R. M. (1978). La Crau, données nouvelles et interprétation. *Géologie Méditerranéenne*, V, 303–324.
- Corry, E. (1985). Spontaneous polarization associated with porphyry sulfide mineralization. *Geophysics*, 50, 1020–1034.
- Corwin, R. F. (1990). The self-potential method for environmental and engineering applications. In *Geotechnical and Environmental Geophysics, 1, Review and Tutorial* (pp. 127–145). : Society of Exploration Geophysics, Tulsa.
- Corwin, R. F. & Hoover, D. B. (1979). The self-potential method in geothermal exploration. *Geophysics*, 44(2), 226–245.
- Daily, W. & Ramirez, A. (2004). Electrical Impedance Tomography for detection of DNAPL contamination. *Symposium of the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems*, Colorado Springs, Environmental and Engineering Geophysical Society.
- Daniels, J. J., Robertsand, R., & Vendl, M. (1995). Ground penetrating radar for the detection of liquid contaminants. *Journal of Applied Geophysics*, 33, 195–207.
- Darnet, M. & Marquis, G. (2003). Modelling streaming potential (SP) signals induced by water movement in the vadose zone. *Journal of hydrology*, 285(1–4), 114–124.

- Darnet, M., Marquis, G., & Sailhac, P. (2003). Estimating aquifer hydraulic properties from the inversion of surface streaming potential (sp) anomalies. *Geophysical Research Letters*, 30(13), 1679, doi :10.1029/2003GL017631.
- de la Vega, M., Osella, A., & Lascano, E. (2003). Joint inversion of Wenner and dipole-dipole data to study a gasoline-contaminated soil. *Journal of Applied Geophysics*, 54, 97–109.
- Delong, E. (2002). L'électricité bactérienne, plus qu'une curiosité. *La Recherche*, 358(Nov), 17.
- DeMarsily, G. (1986). Quantitative hydrogeology. *Academic Press Inc.*, (London), 85–89.
- DiMaio, R. & Patella, D. (1994). Self-potential generation in volcanic area. the Mt. Etna case-history. *Acta Vulcanologica*, 4, 119–124.
- Domenico, P. A. & Schwartz, F. W. (1997). *Physical and Chemical hydrogeology*. Second Edition, John Wiley and Sons.
- Doussan, C., Jouniaux, L., & Thony, J.-L. (2002). Variations of self-potential and unsaturated water flow with time in sandy loam and clay loam soils. *Journal of Hydrology*, 267, 173–185.
- Finizola, A., Sortino, F., Lénat, J.-F., & Valenza, M. (2002). Fluid circulation at Stromboli volcano (Aeolian Islands, Italy) from self-potential and CO₂ surveys. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 116, 1–18.
- Fitterman, D. V. (1978). Electrokinetic and magnetic anomalies associated with dilatant regions in a layered earth. *Journal of Geophysical Research*, 83, 5923–5928.
- Fournier, C. (1989). Spontaneous potentials and resistivity surveys applied to hydrogeology in a volcanic area : case history of the Chaîne des Puys (Puy-de-Dôme, France). *Geophysical Prospecting*, 37, 647–668.
- Fox, R. W. (1830). On the electromagnetic properties of metalliferous veins in the mines of Cornwall. *Proc. Roy. Soc. London*, 2, 411.
- Furness, P. (1992). Modelling spontaneous mineralization potentials with a new integral equation. *Journal of Applied Geophysics*, 29, 143–155.
- Furness, P. (1993). A reconciliation of mathematical models for spontaneous mineralization potentials. *Geophysical Prospecting*, 41, 779–790.
- Garambois, S., Sénéchal, P., & Perroud, H. (2002). On the use of combined geophysical methods to assess water content and water conductivity of near-surface formations. *Journal of Hydrology*, 259, 32–48.
- Gibert, D. & Pessel, M. (2001). Identification of source of potential fields with the continuous wavelet transform : application to self-potential profiles. *Geophysical Research Letters*, 28(1), 863–866.
- Grimm, R. E. & Olhoeft, G. R. (2004). Cross-hole complex resistivity survey for PCE at the Srs A-014 outfall. *Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems*, Colorado Springs, Environmental and Engineering Geophysical Society.
- Guérin, R., Munoz, M., Aran, C., Laperelle, C., Hidra, M., Drouart, E., & Grelhier, S. (2004). Leachate recirculation : moisture content assessment by means of a geophysical technique. *Waste Management*, (pp. sous presse).
- Guichet, X., Jouniaux, L., & Pozzi, J. (2003). Streaming potentiel of a sand column in partial saturation conditions. *Journal of Geophysical Research*, 108(B3), 2141, doi :10.1029/2001JB001517.
- Hämmann, M., Maurer, H. R., Green, A. G., & Horstmeyer, H. (1997). Self-potential image reconstruction : capabilities and limitations. *Journal of Environmental and Engineering Geophysics*, 2(1), 21–35.
- Hashimoto, T. & Tanaka, Y. (1995). A large self-anomaly on Unzen volcano, Shimabara peninsula, Kyushu island, Japan. *Geophysical Research Letters*, 22, 191–194.
- Helmholtz (1879). *Wiss. Abhandl. phys. tech. Reichsanstalt I*, 925, 186.

- Hunt, C. W. & Worthington, M. H. (2002). Borehole electrokinetic responses in fracture dominated hydraulically conductive zones. *Geophysical Research Letters*, 27(9), 1315–1318.
- Ishido, T. & Mizutani, H. (1981). Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its applications to geophysics. *Journal of Geophysical Research*, 86, 1763–1775.
- Jiand, Y. G., Shan, K. F., Jin, H. M., Zhou, L. W., & Sheng, P. (1998). A method for measuring electrokinetic coefficients of porous media and its potential application in hydrocarbon exploration. *Geophysical Research Letters*, 25, 1581–1584.
- Jouniaux, L. & Pozzi, J.-P. (1995). Streaming potential and permeability of saturated sandstones under triaxial stress : consequences for electrotelluric anomalies prior to earthquakes. *Journal of Geophysical Research*, 100(B6), 10197–10209.
- Jouniaux, L. & Pozzi, J.-P. (1999). Streaming potential measurements in laboratory : a precursory measurement of the rupture and anomalous 0.1-0.5 Hz measure. *Atmospheric and Ionospheric Electromagnetic Phenomena Associated with Earthquakes*, Vol. Ed. M. Hayakawa (TerraPUB), 873–880.
- Lénat, J. F., Robineau, B., Durand, S., & Bachelery, P. (1998). étude de la zone sommitale du volcan Karthala (Grande Comore) par polarisation spontanée. *C.R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes, Earth and planetary Science*, 327, 781–788.
- Leroux, V. & Dahlin, T. (2002). Induced polarization survey at a waste site in Southern Sweden. In *8th Meeting Environmental and Engineering Geophysics* (pp. 207–210). Aveiro, Portugal.
- Lesmes, D. P. & Morgan, F. D. (2001). Dielectric spectroscopy of sedimentary rocks. *Journal of Geophysical Research*, 106(B7), 13,329–13,346.
- Lile, O. B. (1996). Self-potential anomaly over a sulphide conductor tested for use as a current source. *Journal of Applied Geophysics*, 36, 97–104.
- Loke, M. H. & Barker, R. D. (1996). Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by a quasi-newton method. *Geophysical Prospecting*, 44, 131–152.
- Lorne, B., Perrier, F., & Avouac, J.-P. (1999). Streaming potential measurements. 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples. *Journal of Geophysical Research*, 104(B8), 17,857–17,877.
- Ludvigsen, L., Albrechtsen, H.-J., Holst, H., & Christensen, T. H. (1998). Anaerobic microbial redox processes in a landfill leachate contaminated aquifer (Grindsted, Denmark). *Journal of contaminant Hydrology*, 33, 273–291.
- Maineult, A. (2004). *Application de la méthode de potentiel spontané à l'hydrogéologie : expérimentation sur modèle réduit d'aquifère*. PhD thesis, Université Louis Pasteur (Strasbourg I, spécialité Géophysique).
- Minsley, B. J., Sogade, J., Briggs, V., Lambert, M., Reppert, P., Coles, D., Morgan, F., Rossabi, J., Riha, B., & Shi, W. (2003). 3D inversion of a Self-Potential dataset for contaminant detection and mapping. *AGU Fall Meeting, San Francisco, 8–12 Dec.*, Poster H31-B-0462.
- Morgan, F. D., Williams, E. R., & Madden, T. R. (1989). Streaming potential properties of westerley granite with applications. *Journal of Geophysical Research*, 94(12), 449–461.
- Naudet, V., Revil, A., Rizzo, E., Bottero, J.-Y., & Bégassat, P. (2004). Groundwater redox conditions and conductivity in a contaminant plume from geoelectrical investigations. *Hydrology and Earth System Sciences*, 8(1), 8–22.
- Nimmer, R. E. & Osienksy, J. L. (2002). Direct current and self-potential monitoring of an evolving plume in partially saturated fractured rock. *Journal of Hydrology*, 267, 258–272.
- Nobes, D. C., Armstrong, M. J., & Close, M. E. (2000). Delineation of a landfill leachate plume and flow channels in coastal sands near Christchurch, New Zealand, using a shallow electromagnetic survey

- method. *Hydrogeology Journal*, 8(328–336).
- Nowroozi, A. A., Horrocks, S. B., & Henderson, P. (1999). Saltwater intrusion into the freshwater aquifer in the eastern shore of Virginia : a reconnaissance electrical resistivity survey. *Journal of Applied Geophysics*, 72, 1–22.
- Nyquist, J. E. & Corry, C. E. (2002). Self-potential : the ugly duckling of environmental geophysics. *The Leading Edge*, 21, 446–451, doi :10.1190/1.1481251.
- Olhoeft, G. R. (1985). Low frequency electrical properties. *Geophysics*, 50, 2492–2503.
- Onsager, L. (1931). Reciprocal relations in irreversible processes. ii. *Phys. Rev.*, 38(12), 2265–2279.
- Panthulu, T. V., Krishnaiah, C., & Shrike, J. (2001). Detection of seepage paths in earth dams using self-potential and electrical resistivity methods. *Engineering Geology*, 59, 281–295.
- Park, S. E., Wolf, L. W., Lee, M., & Saunders, J. (2003). Effects of bacterial sulfate reduction in saturated sediments on self-potential and magnetic measurements. *AGU Fall Meeting, San Francisco*, 8–12 Dec., Poster H31B-0451.
- Patella, D. (1997a). Introduction to ground surface self-potential tomography. *Geophysical Prospecting*, 45, 653–681.
- Patella, D. (1997b). Self-potential global tomography including topographic effects. *Geophysical Prospecting*, 45, 843–863.
- Pengra, D. B., Li, S. X., & Wong, P. (1999). Determination of rock properties by low-frequency AC electrokinetics. *Journal of Geophysical Research*, 104(29), 485–508.
- Perrier, F. & Morat, P. (2000). Characterization of electrical daily variations induced by capillarity flow in the non-saturated zone. *Pure Applied Geophysics*, 157, 785–810.
- Perry, J. W., Corry, C. H., & Madden, T. (1996). Monitoring leakage from underground storage tanks (UST) using spontaneous polarization (SP) method. *SEG, résumé étendu*.
- Petiau, G. (2000). Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications. *Pure Appl. Geophys.*, 157, 357–382.
- Pride, S. (1994). Governing equations for the coupled electromagnetic and acoustics of porous media. *Physical Review B*, 50(21), 15,678–15,696.
- Reisinger, H. J., Mountain, S., Andreotti, G. G. D., Porta, A., Hullman, A., Owens, V., Arlotti, D., & Godfrey, J. (1996). Bioremediation of a major inland oil spill using a comprehensive integrated approach. In *Proceedings of the 3rd International Symposium of Environmental Contamination in Central and Eastern Europe* Warsaw, Poland : Florida State University.
- Revil, A. (2002). The hydroelectric problem of porous rocks : thermodynamic approach and introduction of a percolation threshold. *Geophysical Journal International*, 151, 944–949.
- Revil, A., Cathles, L. M., Losh, S., & Nunn, J. A. (1998). Electrical conductivity in shaly sands with geophysical applications. *Journal of Geophysical Research*, 103(B10), 23,925–23,936.
- Revil, A. & Cerepi, A. (2004). Streaming potential in two-phase flow conditions. *Geophysical Research Letters*, 31(L11605), doi :10.1029/2004GL020140.
- Revil, A., Ehouarne, L., & Thyreault, E. (2001). Tomography of self-potential anomalies of electrochemical nature. *Geophysical Research Letters*, 28, 4363–4366.
- Revil, A., Finizola, A., Sortino, F., & Ri-pepe, M. (2004a). Geophysical investigations at Stromboli volcano, Italy. Implications for ground water flow. *Geophysical Journal International*, 157, 426–440.
- Revil, A. & Glover, P. W. J. (1997). Theory of ionic-surface conduction in porous media. *Physical Review B*, 55(3), 1,757–1,773.
- Revil, A., Hermitte, D., Spangenberg, E., & Cochemé, J. J. (2002a). Electrical properties of zeolitized volcaniclastic materials. *Journal of Geophysical Research*, 107(B8), 2168, doi :10.1029/2001JB000599.

- Revil, A., Hermitte, D., Voltz, M., Moussa, R., Lacas, J.-G., Bourrié, G., & Trolard, F. (2002b). Self-potential signals associated with variations of the hydraulic head during an infiltration experiment. *Geophysical Research Letters*, 29, doi :10.1029/2001GL014294.
- Revil, A. & Leroy, P. (2001). Hydroelectric coupling in a clayey material. *Geophysical Research Letters*, 28, 1643–1646.
- Revil, A. & Leroy, P. (2004). Governing equations for ionic transport in porous shales. *Journal of Geophysical Research*, 109(B03208), doi 10.1029/2003JB002755.
- Revil, A., Naudet, V., & Meunier, J.-D. (2004b). The hydroelectric problem of porous rocks : Inversion of the water table from self-potential data. *Geophysical Journal International*, 159(2), 435–444.
- Revil, A., Naudet, V., Nouzaret, J., & Peschel, M. (2003). Principles of electrography applied to self-potential electrokinetic sources and hydrogeological applications. *Water Resources Research*, 39(5), 1114, doi :10.1029/2001WR000916.
- Revil, A. & Pezard, P. A. (1998). Streaming electrical potential anomaly along faults in geothermal areas. *Geophysical Research Letters*, 25, 3197–3200.
- Revil, A., Pezard, P. A., & Glover, P. W. J. (1999a). Streaming potential in porous media. 1. Theory of the zeta potential. *Journal of Geophysical Research*, 104, 20021–20031.
- Revil, A., Schwaeger, H., Cathles, L. M., & Manhardt, P. D. (1999b). Streaming potential in porous media. 2. Theory and application to geothermal systems. *Journal of Geophysical Research*, 104, 20023–20048.
- Rizzo, E., Suski, B., Revil, A., Straface, S., & Troisi, S. (2004). Self-potential signals associated with pumping-tests experiments. *Journal of Geophysical Research*, doi :2004JB003049.
- Sailhac, P. & Marquis, G. (2001). Analytic potentials for the forward and inverse modeling of sp anomalies caused by subsurface fluid flow. *Geophysical Research Letters*, 28, 1851–1854.
- Sato, M. & Mooney, H. M. (1960). The electrochemical mechanism of sulfide self-potentials. *Geophysics*, 25, 226–249.
- Sauck, W. A. (2000). A model for the resistivity structure of LNAPL plumes and their environs in sandy sediments. *Journal of Applied Geophysics*, 44, 151–165.
- Sauck, W. A., Atekwana, E. A., & Nash, M. S. (1998). High conductivities associated with LNAPL plume imaged by integrated geophysical techniques. *Journal of Engineering and Environmental Geophysics*, 2(3), 203–212.
- Schäfer, D., Schäfer, W., & Kinzelbach, W. (1998). Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers. 1. structure of the three-dimensional reactive transport model. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31, 167–186.
- Schlumberger, C. (1920). *Étude de la prospection électrique du sous-sol*. Gautier-Villars, 92p.
- Schüring, J., Schulz, H. D., Fischer, W. R., Böttcher, J., & Duijnsveld, W. H. M. (2000). *Redox : Fundamentals, Processes and Applications*. Springer, Berlin, 251p.
- Smoluchowski (1903). *M. Krak. Anz*, (pp. 182).
- Sobolev, S. L. (1989). *Partial Differential Equations of Mathematical Physics*. New York, 427 p. : Dover.
- Sprunt, E. V., Mercer, T. B., & Djabbarah, N. F. (1994). Streaming potential from multiphase flow. *Geophysics*, 59(5), 707–711.
- Stoll, J., Bigalke, J., & Grabner, E. (1995). Electrochemical modelling of self-potential anomalies. *Geophysics*, 16, 107–120.
- Stumm, W. & Morgan, J. (1996). *Aquatic Chemistry*. 3rd edn. Wiley, New York, 1022 p.
- Tender, L. M., Reimers, C. E., Stecher, H. A., Holmes, D. E., Bond, D. R., Lowy, D. A., Pilobello, K., Fertig, S. J., & Lovley, D. (2002). Harnessing microbially generated power on the seafloor. *Nature Biotechnology*, 20, 821–825.

- Timm, F. & Möller, P. (2001). The relation between electric and redox potential : an evidence from laboratory to field experiments. *Journal of Geochemical Exploration*, 72, 115–127.
- Trique, M., Richon, P., Perrier, F., Avouac, J. P., & Sabroux, J. C. (1999). Radon emanation and electric potential variations associated with transient deformation near reservoir lakes. *Nature*, 399, 137–141.
- Vichabian, Y., Reppert, P., & Morgan, F. D. (1999). Self potential mapping of contaminants. In *Proceedings of the Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems* (pp. 14–18). : SAGEEP.
- Villaret, A. (2001). Evolution biogéochimique de sédiments de la rivière Scarpe (Nord, France) suite à une opération de curage : installation d'un pilote et validation du système. *Rapport de stage DEA Sciences de l'Environnement de l'Université Aix-Marseille III*.
- Vilomet, J.-D. (2000). *Évaluation du risque lié à une décharge d'ordures ménagères : suivi de la qualité d'un aquifère au moyen des isotopes stables du plomb et du strontium. Corrélation avec des polluants spécifiques des lixiviats*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille III.
- Wang, S. & Corapcioglu, M. Y. (2002). Simulation of bioaugmentation involving exogenous bacteria injection. *Water Resources Research*, 38(12), 1293, doi : 10.1029/2001WR000344.
- Waxman, M. H. & Smits, L. J. M. (1968). Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands. *Journal of the Society of Petroleum Engineering*, 8, 107–122.
- Weigel, M. (1989). Self-potential surveys on waste dumps. theory and practice in detection of subsurface flow phenomena. In *Lecture Notes in Earth Sciences*, volume 27 (pp. 109–120). : Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Werkema, D. D., Atekwana, E. A., Endres, A. L., & Sauck, W. A. (2003). Investigating the geoelectrical response of hydrocarbon contamination undergoing biodegradation. *Geophysical Research Letters*, 30(12), 1647, doi :10.1029/2003GL017346.
- Yang, C. H., Tong, L. T., & Huang, C. F. (1999). Combined application of DC and TEM to sea-water intrusion mapping. *Geophysics*, 64(2), 417–425.
- Zablocki, C. J. (1978). Streaming potentials resulting from the descent of meteoric water : a possible source mechanism for Kilauean self-potential anomalies. *Trans. Geotherm. Resour. Counc.*, 2, 747–748.

Les méthodes de résistivité électrique et de potentiel spontané appliquées aux sites contaminés.

Le potentiel rédox et la conductivité du fluide d'un panache de contamination sont deux paramètres clefs pour la surveillance d'un site contaminé. L'objectif de ce travail de thèse est de montrer que les méthodes de résistivité électrique et de potentiel spontané peuvent fournir des informations spatialisées sur la conductivité du fluide et le potentiel rédox d'un panache de contamination. Ces méthodes permettent ainsi de minimiser et d'optimiser l'implantation de piézomètres de contrôle. L'application de la méthode de résistivité électrique sur le site d'Entressen en Provence (C.E.T. de Classe 2) a permis d'obtenir une carte de la conductivité du fluide de l'aquifère, définissant ainsi l'extension du panache de contamination. Les signaux de potentiel spontané mesurés sur les sites contaminés sont associés à l'écoulement de l'eau dans le sous-sol (phénomène d'électrofiltration) et à la présence de contaminants organiques (phénomène que nous appelons "électro-rédox"). Les études antérieures avaient mis en évidence l'existence d'anomalies de potentiel spontané aux abords de sites contaminés, sans pour autant parvenir à expliquer physiquement ce phénomène. Nous avons donc développé un modèle de (bio)-géobatterie naturelle, dans lequel les bactéries jouent le rôle de transfert d'électrons entre la zone réduite du panache et la zone oxydée. Le courant électrique qui en résulte est à l'origine des anomalies de potentiel électrique mesurées à la surface du sol. Pour valider ce modèle, nous avons réalisé des expériences de terrain (Entressen en Provence et Trecate en Italie) ainsi que des expériences en cuve en présence de bactéries sulfato-réductrices. Les résultats de terrain et de laboratoire sont en accord avec le modèle, montrant un couplage linéaire entre potentiel spontané et potentiel rédox.

Mots clefs : Potentiel spontané, PS, potentiel rédox, résistivité électrique, électrofiltration, aquifère, contamination, biofilms.

The electrical resistivity and the self-potential methods applied to contaminated sites.

The purpose of this work is to demonstrate that electrical resistivity and self-potential methods can provide spatial information about the fluid conductivity and the redox potential of a contaminant plume. These methods can therefore be used to optimize the implantation of piezometers. The application of the electrical resistivity tomography to the Entressen landfill (Provence) provided a map of the fluid conductivity of the aquifer, which helped us to determine the extension of the contaminant plume. The self-potential signals, which are passively measured over contaminated sites, are associated with two main mechanisms, which are the fluid flow (streaming potential) and the presence of organic-rich contaminants in an aquifer ("electro-redox" phenomenon). Strong electrical potential anomalies have been evidenced above contaminated sites, but no physical explanations have been proposed. Therefore, we have developed a natural (bio)-geobattery model, in which bacteria allow the transfer of electron between the reduced and the oxidized parts of the aquifer. The resulting current density produces self potential anomalies recordable at the ground surface. In order to validate this model, we have realized self potential experiments on two contaminated sites (Entressen in Provence and Trecate in Italy), and on a sandbox with sulfato-reducing bacteria. Both the field and laboratory results are in accordance with the geobattery model, showing a linear coupling between the self potential signals and the redox potential.

Key words : Self-potential, SP, redox potential, electrical resistivity, electrofiltration, aquifer, contamination, biofilm.

Discipline : Géosciences

Adresse du centre de recherche :

CEREGE-Université Aix-Marseille III (Paul Cézanne), Europôle de l'Arbois, BP80, 13545 Aix-en-Provence Cedex 04